

POLITÉCNICA  
SANTA ROSA



Bilingual  
International  
Sustainable  
University

# DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (CU, CD, PB\*) EN BIOMASA PROVENIENTE DE SARGAZO

PAPIME 210820. El Sargazo y la Química Analítica

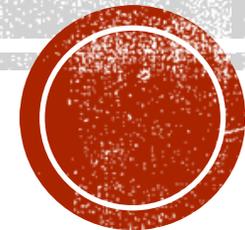
Por: Esperanza Elizabeth Mendoza Solis

Estudiante Lic. Química FQ UNAM, Servicio Social

Tutores:

Dra. Ma. Teresa de J. Rodríguez Salazar (UNAM, FQ, Depto. Q. Analítica)

Dr. Julio César Aguilar Cordero (UNAM, FQ, Depto. Q. Analítica)



# SARGAZO PELÁGICO DESDE LA QUÍMICA ANALÍTICA

El arribo de cantidades masivas a las costas de Centroamérica y el Caribe se ha convertido en un problema pues afecta severamente las actividades turísticas y, por lo tanto, económicas de esta región. Moléculas orgánicas que se pueden extraer de esta biomasa algal son aprovechables a nivel industrial, sin embargo, dada la bioacumulación de metales pesados que estos organismos presentan, los metales necesitan ser identificados y cuantificados con el objeto de asegurar la inocuidad en cualquiera de sus aplicaciones.

# BIOINDICADOR DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Las macroalgas son comúnmente estudiadas como bioindicadores por contaminación con metales pesados en costas. Las actividades industriales liberan continuamente metales pesados en las costas, por lo que es necesario monitorear dicha contaminación.

La concentración de metales pesados en algas se ha incrementado considerablemente desde principio de la década de 1990 a 2007 (Naser, 2013).

Algunos estudios reportan que el tipo de alga que acumula las cantidades más grandes de metales pesados son las algas pardas (Al-Homaidan, A.A., Abdullah A. Al-Ghanayem, Hussein S. Al-Qahtani, Aljawharah F. Al-Abbad, Jamila A. Alabdullatif, Suaad S. Alwakeel, Fuad Ameen, 2021).

# BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS

La biosorción consiste en la eliminación de metales pesados presentes en disoluciones acuosas por la unión pasiva a biomasa, **es un mecanismo que no está controlado por el metabolismo**. La biomasa seca de sargazo puede concentrar más del 30% de su peso seco en metales (Sala, L.F., García, S.I., González, J.C., Frascaroli, M.I., Bellú, S., Mangiameli, F., Blanes, P., Mogetta, M.H., Andreu, V., Atria, A.M., Salas Peregrin J.M, 2010).

Los ejemplares del género *Sargassum* son los más importantes en cuanto a biosorción, que se debe a la abundancia de polisacáridos que integran la matriz de la pared celular y que están formados predominantemente por alginatos y fucoidanos.

Referencia	Especie	Técnica de análisis	Puntos de muestreo	Temporada de muestreo	Cu (ppm)	Cd (ppm)
(Choi, Y. Y.; Lee S. J.; Kim H.S.; Eom J. S.; Kim D. H.; Lee S. S., 2020)	Sargassum fulvellum	Cd: FAAS (Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama), Cu: ICP-OES (Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo)	Áreas costeras de la isla Hansan en Tongyeong	Marzo	0.99 ± 0.16	2.05 ± 0.04
(Corales-Ultra, O; Peja Jr, R; Casas Jr, E., 2019)	Sargassum polycystum	AAS (Espectroscopía de Absorción Atómica)	(Estación 1): 11° 0' 15.0156" N 125° 39' 15.93" E	Enero	4.263 ± 0.224	
				Abril	4.797 ± 0.215	
				Julio	3.558 ± 0.212	
				Octubre	5.016 ± 0.176	
			(Estación 2): 11° 0' 6.3288" N 125° 39' 16.0092" E	Enero	6.302 ± 0.864	
				Abril	4.336 ± 0.138	
				Julio	4.073 ± 0.176	
				Octubre	4.074 ± 0.039	
			(estación 3): 10° 59' 5.478" N 125° 39' 16.938" E	Enero	3.901 ± 0.208	
				Abril	3.281 ± 0.176	
				Julio	2.825 ± 0.110	
				Octubre	2.944 ± 0.020	
(Magura, J; Moodley, R; Jonnalagadda, S., 2019)	Sargassum elegans (peso seco)	ICP-OES	Inyoni Rocks		7.9±0.3	
			Isipingo Beach		7.9±0.1	
			Winklespruit		8.2±0.2	
			Park Ryne		18.7±2	
			Pennington		6.9±0.2	
			Ifafa		31.5±4.6	
			Hibberdene		34.6±0.8	

Referencia	Especie	Técnica de análisis	Puntos de muestreo	Temporada de muestreo	Cu (ppm)	Cd (ppm)
(Kaviarasan, T., Gokul, M.S., Henciya, S., Muthukuma K., Dahms H. U., James, R. A., 2018)	Sargassum swartzii	ICP-OES	Wandoor	Septiembre	0.109	0.006
				Diciembre	0.061	0.088
				Marzo	0.094	0.311
(Fernández, F.; Boluda, C.J.; Olivera, J.; Guillermo, L.A.; Gómez, B.; Echavarría, E.; Gómez, A.M., 2017)	Sargassum fluitans y Sargassum natans	ICP-MS	1. Playas de Boca Chica (Provincia de Santo Domingo)	Octubre	8.7026	0.3130
			2. Guayacanes (Provincia de San Pedro de Macorís)		11.8601	0.2807
			3. Playa de Ojeda (Provincia de Barahona)		1.6493	0.1271
(Addico, G.N. D.; deGraft-Johnson, K.A.A., 2016)	Sargassum spp	AAS	1. Half Assini		27	102
			2. Egbazo		27	95
			3. Assiama		28	119
			4. Asunda		30	78
			5. Atuabo		29	97
			6. Miemia		36	111
			7. Axim/Agyan		24	98
			9. Essipon		22	80

Referencia	Especie	Técnica de análisis	Puntos de muestreo	Temporada de muestreo	Cu (ppm)	Cd (ppm)
(Ismail, 2016)	<i>Sargassum linifolium</i>	ICP (Perkin Elemer-Serie 6000, Thermo Scientific)	Rocas sumergidas de la Bahía de Abu Qir	Otoño-Invierno	1.74 ± 0.099	0.319 ± 0.009
(Peng, Y; Xie, E; Zheng, K; Fredimoses, M; Yang, X; Zhou, X; Wang, Y; Yang, B; Lin, X; Liu, J y Liu, Y., 2013)	<i>Sargassum naozhouense</i> (peso seco)	ICP-OES	Techeng Island, Guangdong/ China	Julio	0.036	0.017
(Murugaiyan K., Narasimman S., 2012)	<i>Sargassum longifolium</i>	ICP-OES	Costa de Tamilnadu, Golfo de Mannar	Agosto	2.21±0.24	0.18±0.01
(Zubia, M; Payri, C; Deslandes, E y Guezennec, J., 2003)	<i>Sargassum mangarevense</i>	EAS	Aure (Tahití)	Enero a Marzo	4.1 ± 0.6	0.13 ± 0.01

Referencia	Especie	Técnica de análisis	Puntos de muestreo	Temporada de muestreo	Cu (ppm)	Cd (ppm)
<b>(Khristoforova N.K., Kozhenkova S.I., 2002)</b>	<b>Sargassum miyabei</b>	<b>AAS</b>	Strait of Stark	<b>Verano (Junio a Agosto)</b>	2.6 ± 0.1	3.3 ± 0.3
			Tokarevsky Cape		10.6 ± 0.4	4.2 ± 0.1
			Pervaya River Bay		22.3 ± 0.3	3.0 ± 0.1
			Vtoraya River Bay		6.3 ± 0.4	3.4 ± 0.2
			Grozny Cape		1.9 ± 1.6	3.0 ± 0.4
			Krasny Cape		3.1 ± 0.4	3.6 ± 0.7
			“-		3.9 ± 0.4	3.0 ± 0.1
			Skrebtsova Island		2.0 ± 0.2	3.2 ± 0.4
			Tupoy Cape		3.6 ± 0.1	3.0 ± 0.2
			Sedanka River		3.9 ± 0.4	2.9 ± 0.2
			Dalny Cape		1.9 ± 0.3	2.0 ± 0.5
			Markovsky Cape		2.5 ± 0.1	3.4 ± 0.3
			Tikhy Cape		3.1 ± 0.1	3.8 ± 0.2
			De-Friz Peniensula		2.6 ± 0.5	4.9 ± 0.6
	Klykov Cape		2.5 ± 0.9		3.1 ± 0.4	
	Perecoznaya Bay		2.3 ± 0.1		3.4 ± 0.3	
	<b>Sargassum pallidum</b>		Alekseeva Bay		5.1 ± 0.8	3.6 ± 0.1
			Tokarevsky Cape		5.8 ± 1.1	2.7 ± 0.1
			Kupera Cape		3.5 ± 0.1	3.1 ± 0.2
			Fedorova Bay, south		5.8 ± 0.2	3.8 ± 0.1
			Fedorova Bay, north		5.6 ± 1.2	4.6 ± 0.5
			Tupoy Cape		2.6 ± 0.2	3.0 ± 0.5
			Dalny Cape		2.3 ± 0.2	3.5 ± 0.2
			Peschany Cape		2.6 ± 0.1	3.8 ± 0.1
Perevoznaya Bay		1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1			

# VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA (ASV)

La ASV es una técnica electroquímica que se utiliza para la determinación de metales que desde estados oxidados pueden ser reducidos a sus formas metálicas<sup>5</sup>. Esta técnica tiene un límite de detección de entre  $10^{-12}$  y  $10^{-9}$  M (Harris, 2006).

1. Preconcentración
2. Reposo
3. Redisolución

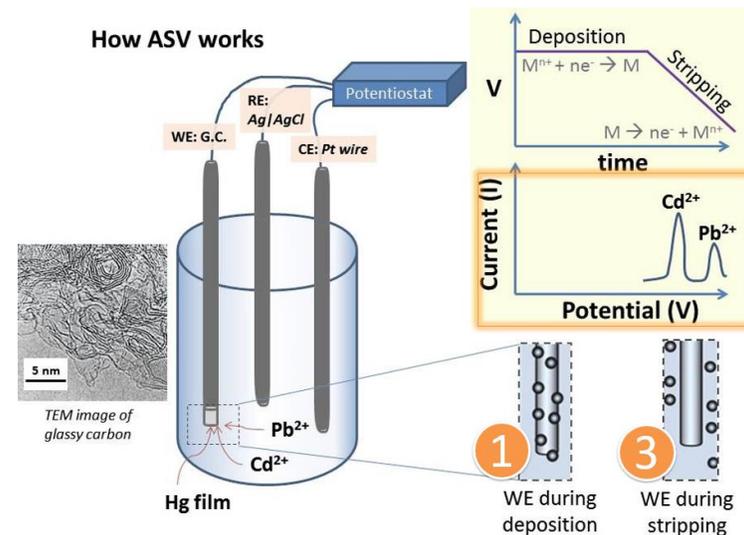
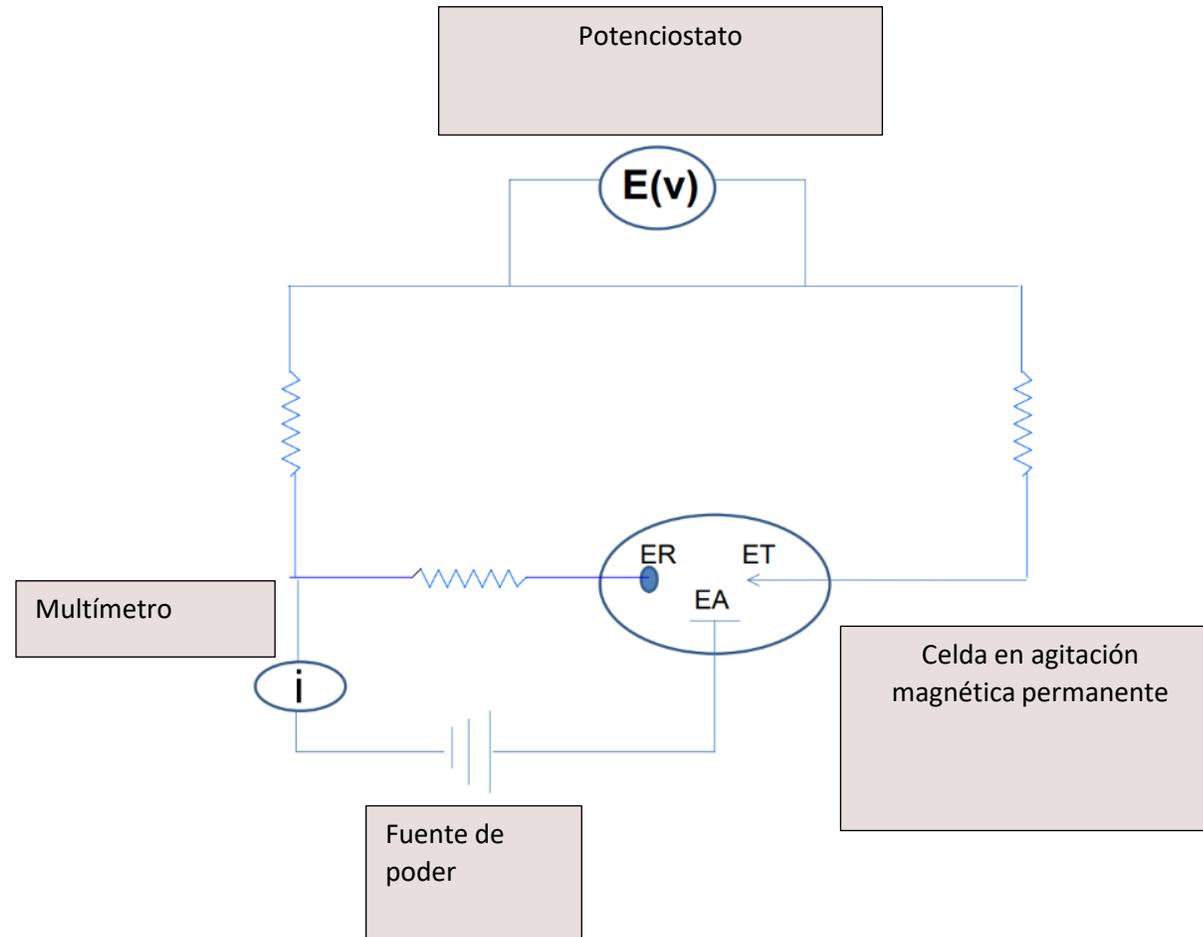


Imagen de Clare T. (2016). Anodic Stripping Voltammetry Pre-lab lectura. Quantitative determination of cadmium and lead by Anodic Stripping Voltammetry. Recuperado el 20/08/2020, de <https://www.youtube.com/watch?v=Zk6gw0xq7jQ>.

# INSTRUMENTAL



# TRATAMIENTO DE MUESTRA (GARCÍA, 2006; FLORENCE, T. (1971))

Vaso de precipitados de 150 mL

- 10 g muestra + 50 mL de agua destilada + 3 mL disolución ácida digestora ( $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ , 3:1).
- Ebullición lenta hasta obtener volumen mínimo, no llegar a sequedad.

Vaso de precipitados de 150 mL

- Agregar 2 mL más de disolución ácida digestora + 20 mL de agua destilada.
- Calentar hasta completar la digestión.

Equipo de filtración al vacío

- Impregnar papel filtro con  $\text{HNO}_3$  diluido.
- Filtrar al vacío. Si existe turbidez, filtrar una vez más.

# DISOLUCIONES

- Disolución patrón (dPCu) de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  100 ppm
- Disolución patrón (dPCd) de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  100 ppm
- Punto 0: 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1M en la celda donde se efectuarán las mediciones.

# PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO (GOLDCAMP, 2008)

- En la celda para voltamperometría: 2.5 mL de acetato de sodio 1M + 1.0 mL líquido muestra + 0.100 mL dis Bi 100 ppm + 1 mL hidróxido de sodio 3.0M.
- Verificar  $4.0 \leq \text{pH} \leq 4.5$ . De ser necesario, ajustar con gotas de ácido nítrico concentrado.
- Sumergir 1 cm la punta de grafito en la solución
- Parámetros para ASV

conditioning step,  $E = +0.500 \text{ V}$ ,  $t = 20 \text{ s}$

deposition step,  $E = -1.000 \text{ V}$ ,  $t = 120 \text{ s}$

equilibration step,  $E = -1.000 \text{ V}$ ,  $t = 10 \text{ s}$

stripping step,  $E_{\text{final}} = +0.500 \text{ V}$ ,

$E_{\text{step}} = 0.005 \text{ V}$ , pulse amplitude =  $0.025 \text{ V}$ ,  $\nu = 20 \text{ Hz}$ .

# ADICIONES PATRÓN (GOLDCAMP, 2008)

- Registro de la corriente (I) por cada adición de 0.1 ppm del metal analizado para posteriormente calcular la concentración de la muestra analizada.

# INFOGRAFÍA



## PRÁCTICA 2. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE ANÁLISIS VOLTAMPEROMETRÍA

PAPIME 210820. SARGAZO: CONTRIBUCIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA DESDE LA DOCENCIA E INVESTIGACIÓN FORMATIVA



### OBJETIVOS

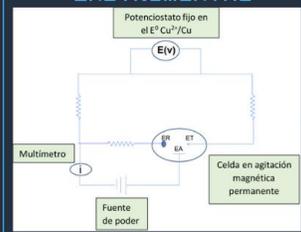
- Comprender los conceptos electroquímicos empleados en voltamperometría.
- Desarrollar la capacidad de diseñar un sistema electroquímico en función de las características del análisis de interés.
- Cuantificar el cobre presente en algas comestibles comerciales.
- Comparar la cantidad de cobre presente en diversas marcas y en diversas especies.

Las algas comestibles comerciales del género *Sargassum* son *Hijiki* o *hiziki* (*Sargassum fusiforme*), *Hondawara* (*Sargassum enerve*) y *Limu Kala* (*Sargassum echinocarpum*).

### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA (GARCÍA, 2006)

- En campana y sobre baño de hielo: En vaso de precipitados de 10 mL, mezclar 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta será la disolución ácida digestora.
- En vaso de precipitados de 150 mL agregar 10 g de alga + 50 mL de agua desionizada + 3 mL de disolución ácida digestora. Llevar a ebullición lentamente sobre parrilla de calentamiento y con agitación magnética. Disminuir volumen sin llegar a sequedad.

### VERIFICACIÓN INSTRUMENTAL



### ADICIONES

Punto	Adición de dP (µL)	Total de dP (µL)	Concentración (ppm)	Corriente, I (µA)
0	0	0	0	
1	10	10	0.1	
2	30	40		
3	30	70		
4	30	100		
5	30	130		

### VOLTAMPEROMETRÍA

Un conjunto de técnicas electroquímicas que detectan la variación de corriente (I) en función del potencial aplicado (E).

- E(v): potenciostato para controlar el barrido de potencial.
- ET: electrodo de trabajo, donde ocurren y son medidos los procesos redox.
- ER: electrodo de referencia, de potencial y composición conocidos y constantes.
- EA: electrodo auxiliar, completa el circuito eléctrico conduciendo la electricidad desde la fuente de la señal hasta el ET. (Rojas-Escudero)

3. Agregar 2 mL más de disolución ácida digestora y continuar con el calentamiento. Se pretende obtener una disolución transparente. Detener el calentamiento cuando no haya disminución visible de cantidad de sólidos.

4. Filtrar al vacío. Impregnar el papel filtro con HNO<sub>3</sub> diluido. Conservar el líquido.

### PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES (ROJAS-ESCUADERO)

- Disolución patrón (dP) de CuII 100 ppm: 12.9 mg de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O o 39.3 mg de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 100.0 mL, aforar con agua desionizada.
- Punto 0: 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1M en la celda donde se efectuarán las mediciones.

### PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

- En la celda para voltamperometría: 2.5 mL de acetato de sodio 1M + 1.0 mL líquido muestra + 0.100 mL dis Bi 100 ppm + 1 mL hidróxido de sodio 3.0M.
- Verificar 4.0 ≤ pH ≤ 4.5. De ser necesario, ajustar con gotas de ácido nítrico concentrado.
- Sumergir 1 cm la punta de grafito en la solución
- Parámetros para ASV  
conditioning step, E = +0.500 V, t = 20 s  
deposition step, E = -1.000 V, t = 120 s  
equilibration step, E = -1.000 V, t = 10 s  
stripping step, Efinal = +0.500 V,  
Estep = 0.005 V, pulse amplitude = 0.025 V, v = 20 Hz.

### REFERENCIAS

García H., E.-Z. M. (2006). Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales. *Multicencias*, 3(6), 234-243. doi:10.117/2295

Goldcamp M.J., U. M. (Julio de 2008). An environmentally friendly, cost-effective determination of lead in environmental samples using Anodic Stripping Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 85(7), 976-979.

# PERSPECTIVA

- Considerar otros metales como analitos para cuantificación en biomasa algal.
- Tesis de licenciatura sobre el análisis electroquímico de biomasa algal para la cuantificación de metales pesados.

# REFERENCIAS

- Fernández, F., Boluda C.J., Olivera, J., Guillermo, L.A., Gómez, B., Echavarría, E., Gómez A.M. (2017). Análisis Elemental Prospectivo de la Biomasa Algal Acumulada en las Costas de la República Dominicana durante 2015. *Revista Centro Azúcar 44*, ISSN: 2223- 4861.
- Naser, H. (2013). Assessment and management of heavy metal pollution in the marine. *Marine Pollution Bulletin*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.04.030>.
- Sala, L.F., García, S.I., González, J.C., Frascaroli, M.I., Bellú, S., Mangiameli, F., Blanes, P., Mogetta, M.H., Andreu, V., Atria, A.M., Salas Peregrin J.M. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *Análisis Químico 106 (2)*, 114-120.
- Goldcamp M.J., U. M. (Julio de 2008). An environmentally friendly, cost-effective determination of lead in environmental samples using Anodic Stripping Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 85(7), 976-979.
- García, H., El-Zahuare, M., Morán, H., Acosta, Y., Senior, A., Fernández, N., (2006). *Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales*. *Multiciencias 6,3*, 234-243. ISSN: 1317-2255.
- Harris, D.C., (2006) *Análisis Químico Cuantitativo*, Ed. Reverté, 3ª edición, 6ª edición original, Michelson Laboratory, China Lake, California.
- Florence, T. (1971). Determination of Trace Metals in Marine Samples by Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 237-245.

# AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

- Dra. Araceli Peña Álvarez
- Maestra Iliana Zaldívar Coria
- Dra. Minerva Monroy Barreto
- Dr. Julio C. Aguilar Cordero
- Dra. Flora Mercader Trejo (Universidad Politécnica de Santa Rosa de Jáuregui, UPSRJ)
- Dr. Raúl Herrera Basurto (Universidad Tecnológica de Querétaro, UTEQ)
- Dra. Olivia Zamora Martínez ( DQA, FQ / Lab. Nacional de Geoq. y Mineralogía – LANGEM, Inst. de Geología, UNAM)
- Responsable de proyecto: Dra. Ma. Teresa de J. Rodríguez Salazar