



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Unidad Académica Mazatlán

Universidad Nacional Autónoma de México



**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA BIOSORCIÓN DE MERCURIO EN
MACROALGAS QUE FORMAN FLORECIMIENTOS MASIVOS EN
EL SISTEMA LAGUNAR SANTA MARÍA-LA REFORMA**

T E S I S

que para obtener el grado académico de

**MAESTRO EN CIENCIAS
(BIOLOGÍA MARINA)**

p r e s e n t a

B. P. Omar Alberto Hernández Tovalín

D i r e c t o r d e T e s i s:

Dr. Carlos René Green Ruiz

Comité Tutorial: Dr. Federico Páez Osuna

Dra. Hilda Patricia León Tejera

Dr. Martín Gabriel Frías Espericueta

Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza

Mazatlán, Sinaloa

Diciembre de 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

A mí querida esposa Adriana por todo su amor y por los bellos momentos que ha compartido a mi lado siendo fuente de inspiración para seguir adelante en esta lucha de superación.

A mi hija Sophie Andrea

A mi madre por creer en mí en todo momento, por todo su apoyo y paciencia pero sobre todo por su gran amor.

A mi hermano Manuel por sus consejos y su cariño.

A la memoria de mi hermana Erika, mi sobrino Ángel y mi cuñada Mayela

AGRADECIMIENTOS

Doy las gracias a todas las personas e instituciones que colaboraron para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Carlos René Green Ruiz, director de tesis, por permitirme trabajar con él, por confiar en mí, por su paciencia, por sus enseñanzas y por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

Al comité tutorial:

Dr. Federico Páez Osuna

Dra. Hilda Patricia León Tejera

Dr. Martín Gabriel Frías Espericueta

Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza

por las sugerencias, observaciones y correcciones que ayudaron en la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Federico Páez Osuna por todo su apoyo, orientación y motivación que fueron de gran importancia para la realización de este trabajo, por compartir sus instalaciones, recursos económicos y equipo para la realización y análisis de las muestras.

A mi gran compañera Adriana Pérez Escobedo por su ayuda en la recolección e identificación de las muestras y por su apoyo en el proceso y determinación de los análisis químicos.

A mi gran amigo el Q. Humberto Bojórquez Leyva por su excelente ayuda, enseñanza, y orientación en las técnicas y determinación de los procesos químicos y el manejo adecuado de las instalaciones.

A la M.C. María Julia Ochoa Izaguirre por su apoyo y asesoramiento en la taxonomía y biología de las macroalgas, pero sobre todo por su amistad.

A todos mis amigos por su amistad y gran apoyo, Mauricio Ramos Osuna, Carlo Magno Zarate Montes, Ricardo Colima Palacios, Sara Bojórquez Sánchez, Luis Sauma, Rafael Hernández Guzmán, Elizabeth Frausto Zotelo y Gladys Martínez Tecuapacho.

A la Sra. Ma. Clara Ramírez Jáuregui por su disponibilidad y apoyo en la búsqueda del material bibliográfico.

A la I. B. Carmen Leonor Tripp Quezada por el apoyo brindado en el laboratorio.

A la Sra. Margarita Cordero Ruiz, por su eficiencia, disposición y asesoramiento en los trámites escolares. A Diana Juárez, Chantal Ruíz Guerrero, y Gabriela Almaraz por todo su apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindar el apoyo para mi superación profesional.

Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz y al Lic. Carlos Suárez por el apoyo técnico.

A todo el personal académico y trabajadores de esta institución que me apoyaron.

El presente trabajo fue apoyado parcialmente con los recursos del Proyecto PAPIIT IN210609 titulado “Dinámica de los nutrientes en las lagunas costeras de Sinaloa: flujos, transporte, interacciones con sedimentos y organismos”, SEMARNAT-CONACYT-2002-(01-0161).

Finalmente, a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por su apoyo a través de recursos del proyecto “Alternativas de remediación de ecosistemas acuáticos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, usando macroalgas y óxidos de hierro como material adsorbente”, clave PAPIIT IN 109309-3.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	6
3. HIPÓTESIS	12
4. OBJETIVOS	13
4.1. Objetivo general	13
4.2. Objetivos específicos	13
5. AREA DE ESTUDIO	15
6. MATERIAL Y MÉTODOS	17
6.1. Muestreo	17
6.2. Identificación y selección de especies	17
6.2.1. <i>Gracilaria vermiculophylla</i> (Ohmi) Papenfuss	18
6.2.2. <i>Caulerpa sertularioides</i> (S. Gmelin) M. Howe	19
6.3. Preparación de las muestras	21
6.4. Cuantificación de metales pesados en macroalgas	21
6.5. Densidad de los sitios de adsorción en la superficie de las macroalgas <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	22
6.6. Ensayos de biosorción	23
6.7. Modelos de equilibrio para la biosorción de Hg(II)	24
6.8. Análisis estadístico de los datos	25
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
7.1. Inventario florístico	27

7.2. Metales en macroalgas	29
7.3. Densidad de los sitios de adsorción	35
7.4. Efectos del pH en la capacidad de biosorción de Hg(II) en <i>Caulerpa sertularioides</i> y <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	37
7.5. Efectos de la temperatura en la capacidad de biosorción de Hg (II) por <i>Caulerpa sertularioides</i> y <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	39
7.6. Cinética química de la biosorción de Hg(II) en <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	41
7.7. Capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga	43
7.7.1. Comparación espacial y temporal de la biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i>	44
7.7.2. Comparación espacial y temporal de la biosorción de Hg (II) en <i>C. sertularioides</i>	46
7.8. Evaluación de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) para cada especie en condiciones óptimas	48
7.8.1. Análisis espacial y temporal de la capacidad .máxima de biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i>	49
7.8.2. Análisis espacial y temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en <i>C. sertularioides</i>	51
7.8.3. Análisis comparativo de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) entre macroalgas de la E2 (La Virgen) en dos épocas climáticas.....	55
7.9. Biosorción de Hg(II) en diferentes organismos.....	55

7.10. Capacidad de biosorción por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i> con una solución polimetálica (Hg, Cd y Pb).....	56
8. CONCLUSIONES	58
9. LITERATURA CITADA	60

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
5.1 Ubicación de la laguna costera Santa María-La Reforma del estado de Sinaloa.....	16
6.1. <i>Gracilaria vermiculophylla</i>	19
6.2. <i>Caulerpa sertularioides</i>	20
7.1. Concentración media con base a peso seco de metales pesados en el alga roja <i>G. vermiculophylla</i> del sistema lagunar Santa María-La Reforma en dos épocas climáticas.....	34
7.2. Concentración media con base a peso seco de metales pesados en el alga roja <i>C. sertularioides</i> del sistema lagunar Santa María-La Reforma en dos épocas climáticas.....	36
7.3. Porcentaje de remoción de Hg(II) por las macroalgas <i>C. Sertularioides</i> y <i>G. vermiculophylla</i> , a diferente pH (2, 4, 6, 8, 10) a temperatura ambiente y a una concentración de 20 mg Hg(II) g ⁻¹ .	39
7.4. Capacidad de biosorción de Hg(II) en <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i> por efecto de la temperatura.....	41
7.5. Cinética de biosorción de Hg(II) en <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	43
7.6. Comparación espacial entre las estaciones de muestreo de la biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i> durante las temporadas	

	de lluvias y secas frías..	45
7.7.	Comparación temporal de la biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i> de la estación uno (a) y la estación tres (b)	46
7.8.	Comparación espacial de la biosorción de Hg(II) en <i>C. sertularioides</i> durante la temporada de lluvias.	47
7.9.	Comparación temporal de la biosorción de Hg(II) en <i>Caulerpa sertularioides</i> de la estación cinco.	48
7.10.	Análisis comparativo de biosorción de Hg(II) entre las macroalgas de la E2 (La Virgen) durante el muestreo de lluvias.	49
7.11.	Análisis temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i> durante las temporadas de lluvias y secas frías.	51
7.1.2	Variación de la capacidad máxima biosorción de Hg(II) en <i>G. vermiculophylla</i> en la estación uno y tres en dos épocas climáticas	52
7.13	Análisis espacial de la capacidad máxima biosorción de Hg(II) en <i>C. sertularioides</i> durante la época de lluvias.	52
7.14	Variación temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en <i>C. sertularioides</i> de la estación cinco.	53
7.15.	Análisis comparativo de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) entre las macroalgas de la E2 (La Virgen) durante la temporada de lluvias...	54

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
7.1. Características generales de las estaciones de muestreo durante Noviembre 16 de 2007/ Febrero 19 de 2008.....	26
7.2. Distribución de las macroalgas por época de muestreo en el sistema lagunar Santa María-La Reforma.....	28
7.3. Concentración media de metales pesados (en mg g ⁻¹ con base a peso seco, excepto Hg ng g ⁻¹) en <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i> del sistema lagunar Santa María- La Reforma.. ..	31
7.4. Densidad de los sitios de adsorción de la superficie de <i>Gracilaria</i> <i>vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	37
7.5. Biosorción de Hg(II) por macroalgas a diferentes valores de pH	38
7.6. Capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga en diferentes concentraciones.. ..	44
7.7. Comparación entre los modelos de Freundlich y Langmuir aplicados en <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i> ..	50
7.8. Comparación de la biosorción de Hg(II) en diferentes organismos..	56
7.9. Estudio comparativo de la capacidad de biosorción de Hg, Cd y Pb por <i>Gracilaria vermiculophylla</i> y <i>Caulerpa sertularioides</i>	57

RESUMEN

El mercurio por su toxicidad y biodisponibilidad provoca serios problemas de salud ambiental y humana, por lo que es necesario evaluar técnicas y materiales para ser empleados en su eliminación del medio. Los trabajos sobre biosorción utilizando macroalgas son escasos. En este estudio, se determinó la capacidad de biosorción de mercurio sobre *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* a través de la cinética química y el efecto de las variables ambientales (pH y temperatura). Se encontró que el pH de 8 fue el óptimo para la biosorción del Hg(II) en *G. vermiculophylla* y *C. sertularioides* a una temperatura de 25°C, con una biomasa de 2 g L⁻¹, a una concentración de 20 mg de Hg(II) L⁻¹. El cambio en las temperaturas experimentales (15, 25 y 35 °C) no mostró diferencias significativas indicando que esta variable, en las temperaturas probadas, no tiene un efecto en el proceso de biosorción; lo cual resulta ventajoso por los bajos costos que se requieren para llevar a cabo este proceso a diferentes latitudes, al no tener que calentar o enfriar las soluciones. El equilibrio cinético de la biosorción se alcanzó a las cuatro horas de contacto en ambas macroalgas. Los datos experimentales obtenidos para la biosorción de Hg(II) se ajustaron tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich. La máxima capacidad de biosorción en condiciones óptimas fue mayor en *C. sertularioides* (64.73±4.46 mg g⁻¹) que en *G. vermiculophylla* (52.18 ± 4.01 mg g⁻¹), por lo tanto se concluyó que *C. sertularioides* posee una mayor capacidad como biosorbente.

ABSTRACT

Mercury toxicity and bioavailability causes serious environmental and human health problems, so it is necessary to evaluate techniques and materials to be used in their removal from the environment. Studies on biosorption using macroalgae are scarce. In this study, the capacity of mercury biosorption on *Gracilaria vermiculophylla* and *Caulerpa sertularioides* was determined through chemical kinetics and the effect of environmental variables (pH and temperature). It was found that the optimum pH for biosorption of Hg(II) in *G. vermiculophylla* and *C. sertularioides* was 8, at a temperature of 25 °C, with a biomass of 2 g L⁻¹ and a concentration of 20 mg of Hg(II) L⁻¹. Changing experimental temperature (15, 25 and 35 °C) showed no significant differences, indicating that this variable, in the temperatures tested, has no effect on the biosorption process, which is an advantage for the low cost required to carry out this process at different latitudes, since it is not necessary to heat or cool the solutions. The kinetic equilibrium of the biosorption was achieved within four hours of contact in both macroalgae. The experimental data obtained for the biosorption of Hg(II) were fitted to both the Langmuir and the Freundlich models. The maximum biosorption capacity under optimal conditions was higher in *C. sertularioides* (64.73 ± 4.46 mg g⁻¹) than in *G. vermiculophylla* (52.18 ± 4.01 mg g⁻¹) therefore it is concluded that *C. sertularioides* has a higher capacity as biosorbent.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial los avances en la ciencia y la tecnología han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales; sin embargo, esto ha generado perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales y alteraciones en la distribución de algunos metales que en altas concentraciones provocan daño a los organismos (Liu y Suflita, 1993).

La contaminación del ambiente con metales tóxicos y radionúclidos surge como resultado de actividades humanas, principalmente industriales; sin embargo, fuentes como la agricultura y descargas de aguas residuales domésticas también contribuyen. Estos contaminantes son descargados principalmente como solutos ó partículas en la atmósfera, en los ambientes acuáticos y terrestres, y pueden alcanzar concentraciones elevadas, especialmente cerca del sitio de la descarga. Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y para la salud pública (Cañizares, 2000).

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la tabla periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 . (Passow et al., 1961; Atkinson et al., 1998). El rasgo distintivo de los metales pesados, es que aún cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, se ha encontrado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas.

El mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos y de fácil acumulación en los organismos, principalmente en los peces, por esta razón es de los

contaminantes más preocupantes y uno de los más estudiados (Goldwater, 1972). El aporte natural de mercurio al ambiente se da como resultado del intemperismo de áreas mercuríferas, erupciones volcánicas, incendios forestales causados naturalmente y emisiones biogénicas (Morel et al., 1998).

Este metal también puede ser liberado al ambiente por actividades antropogénicas que incluyen varios procesos industriales como: generación eléctrica, actividad minera, agricultura (fertilizantes), pigmentos, producción de baterías, quema de combustibles fósiles, procesos metalúrgicos y aguas residuales industriales. Todas estas actividades han provocado contaminación en grandes áreas de suelos y sedimentos en todo el mundo (Boening, 2002).

Canstein et al. (1999) encontraron concentraciones altas de entre 1.6 a 7.6 mg Hg(II) L⁻¹ en efluentes de varias empresas de cloro-alcali en Europa. La eliminación de este ión metálico es importante, ya que por acción bacteriana se convierte en metilmercurio (forma orgánica), compuesto altamente neurotóxico, que es depositado en los sedimentos y tomado por los organismos acuáticos, siendo bioacumulado, y por su rápido desplazamiento en la cadena alimenticia, biomagnificado, amenazando así a la salud humana (Braune et al., 1999). Los efectos del mercurio a nivel celular, son la inhibición de la actividad enzimática y daño celular. La reacción particular del mercurio con enlaces del grupo tiol confirma la afinidad selectiva del metal. Los efectos principales del envenenamiento por mercurio en el cuerpo son disturbios neurológicos y renales, así como la debilitación de la función pulmonar (Morel et al., 1998). Varias organizaciones internacionales han limitado el máximo contenido de Hg en agua y alimentos. La EPA ha limitado la concentración de mercurio en agua para

consumo humano de 0.0002 mg L^{-1} , en acuerdo a los estándares de agua de la comunidad europea la cual es de 0.001 mg L^{-1} . El estándar de mercurio en aguas residuales proporcionado por la EPA tiene como límite 0.2 mg L^{-1} .

Debido a la movilidad de los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos y a su toxicidad para las formas superiores de vida, se les ha considerado prioritariamente como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente. Aún cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua implica que a través de procesos naturales como la bioacumulación, su concentración puede llegar a ser tan elevada volviéndose así tóxica. Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado elemental, lo que implica que no sufren modificaciones, o enlazados en varios complejos con sales. De cualquier manera, los iones metálicos no pueden ser mineralizados (Atkinson et al., 1998). Una vez en el ambiente, los metales pueden sufrir transformaciones a diferentes formas móviles o pueden ser inmovilizados en trampas ambientales a través de la columna sedimentaria.

Los avances tecnológicos para el abatimiento de la contaminación por metales tóxicos consisten en el uso selectivo y en el mejoramiento de procesos de biosorción naturales para el tratamiento de residuos particulares. Los procesos por los cuales los organismos interactúan con los metales tóxicos son muy diversos. Sin embargo, existen en la práctica tres categorías generales de procesos biotecnológicos para el tratamiento de residuos líquidos que contienen metales tóxicos: la biosorción; la precipitación extracelular y la captación a través de

biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas, derivadas de células microbianas.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales como precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja (Volesky, 1990; Zinkus et al., 1998). El uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo mejor y a menor costo (Hutchins et al., 1986). Los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización, debido a que el producto final es un lodo con alta concentración de metales lo que dificulta su eliminación (Atkinson et al., 1998).

La biosorción es una tecnología innovadora que emplea biomasa viva, inactiva y muerta para la recuperación de metales pesados de soluciones acuosas, donde la remoción del metal está fuertemente influenciada por parámetros fisicoquímicos tales como fuerza iónica, pH, temperatura y la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos (Fourest y Roux, 1992). Las ventajas principales de la biosorción sobre los tratamientos de métodos convencionales incluyen: un bajo costo, alta eficiencia, minimización del producto químico y de lodo biológico, regeneración del bioadsorbente y posibilidad de recuperación del metal (Kratochvil y Volesky, 1998). Como alternativa a los métodos tradicionales, sus resultados promisorios están siendo considerados para su aplicación por parte de la comunidad científica. En este contexto, la investigación y el desarrollo de nuevos

materiales biosorbentes se ha centrado especialmente en las algas, debido a su alta capacidad de acumular metales pesados y su disponibilidad en cantidades casi ilimitadas (Klimmek et al., 2001).

2. ANTECEDENTES

2.1. Concentración de metales pesados en macroalgas

La capacidad de las algas para asimilar y concentrar metales pesados ha sido demostrada en especies de todas las divisiones. La utilización de algas en lugar de plantas vasculares es adecuada, ya que en ellas podría determinarse la contaminación del agua excluyendo los sedimentos. Sin embargo la determinación de ambas fuentes puede ser un aspecto bastante importante para estudiar.

En la década pasada un gran número de investigadores interesados en el monitoreo ambiental tuvieron acceso a técnicas rápidas y sofisticadas para análisis de nutrientes, metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes. Al mismo tiempo se desarrollaron varios métodos biológicos para evaluar el impacto ambiental de estas sustancias utilizando en algunos casos macroalgas.

Rainbow y Phillips (1993) y Haritonidis y Malea (1995) han sugerido que las macroalgas y bivalvos son los indicadores más eficientes y confiables para definir áreas contaminadas por metales pesados, ya que cumplen con las características deseables de un buen organismo indicador (Phillips, 1977): 1) acumulan el contaminante sin efecto letal por los niveles encontrados; 2) son sedentarios, para ser representativos del área de recolección; 3) abundantes en el área de estudio; 4) con un ciclo de vida largo para permitir el muestreo de más de un año; 5) de una talla razonable dando una adecuada cantidad de tejido para el análisis; 6) fácil de muestrear.

Al-Shwafi y Rushdi (2008) determinaron los niveles de concentración de metales pesados en diferentes especies de las tres principales divisiones de algas marinas de las aguas costeras del Golfo de Adén y encontraron que las concentraciones

de los metales pesados en las macroalgas fue del orden Fe > Cu > Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cd > V > Co, además mostraron que la captación de metales pesados por las distintas divisiones de algas marinas es en el orden Chlorophyta > Phaeophyta > Rhodophyta.

En México son pocos los estudios realizados sobre este tema y en especial para la zona del noroeste del país destacan los trabajos de Páez-Osuna et al. (2000) quienes determinaron el contenido de metales pesados en nueve especies de macroalgas del Pacífico subtropical mexicano y encontraron que los niveles relativamente elevados de algunos metales como Mn, Cu y Fe en especímenes de la laguna Altata-Ensenada del Pabellón podrían deberse a los efluentes de las actividades agrícolas que descargan en las zonas cercanas a la costa; concluyeron que las macroalgas son eficientes biomonitores ya que reflejan el aumento o la abundancia de los metales en el medio donde habitan.

Green-Ruiz et al. (2004) realizaron un trabajo para determinar la concentración de mercurio en sedimentos, macroalgas y bivalvos, encontrando que las macroalgas fueron las que menor contenido de Hg presentaron, con una concentración que osciló de 0.058 a 0.134 µg/g.

Longoria-Espinoza (2004) hizo una cuantificación de metales pesados (Fe, Cu, Zn, Cd y Pb) en cuatro especies de macroalgas en la bahía de Navachiste a lo largo de un año y encontró que los rangos de concentración de zinc (98-547 µg/g) y plomo (94-259 µg/g) en *Ulva lactuca* son más altos a los reportados a nivel mundial por lo que determinó que la bahía se podía considerar como zona contaminada, además; concluyó que la abundancia relativa de los metales en el tejido de las macroalgas fue del orden Fe > Zn > Pb > Cu > Cd.

Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2006) en un estudio realizado sobre la concentración de metales traza en productores primarios, determinaron el contenido de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en cinco especies de macroalgas (*Gracilaria subsecundata*, *Gracilaria* sp. *C. amplivesiculatum*, *Ulva lactuca*, *Enteromorpha clathrata*, *polyshiponia* sp.), en donde reportaron que el Fe presentó las más altas concentraciones en todas las especies de macroalgas; en cambio, el Cd presentó las menores con excepción de *U. lactuca* y *E. clathrata*.

Jara Marini (2008), en un estudio realizado en el estero de Úrias, concluyó que el orden de los factores de bioconcentración (FBC) en las macroalgas fue Zn>Cu>Pb>Cd>Hg y sugiere que pueden ser utilizadas como biomonitores de la exposición a los 5 metales, aunque reflejaron más la exposición a Zn, Cu y Pb.

2.2. Biosorción de metales por macroalgas

Valdman y Leites (2000) utilizaron biomasa de *Sargassum* sp. inmovilizada en polietilimina para remover Cd, Cu y Zn, los cuales tuvieron la serie de biosorción Cd>Zn>Cu, con valores máximos de biosorción de 157.8, 118.5 y 77.4 mg g⁻¹, respectivamente.

Sheng et al. (2004) evaluaron la biosorción de Cu, Pb, Cd, Zn y Ni por las algas *Sargassum* sp., *Padina* sp., *Ulva* sp. y *Gracilaria* sp., encontrando que las capacidades de biosorción fueron afectadas fuertemente por el pH. Observaron que entre más aumentaba el pH, mayor era la capacidad de biosorción. Los valores de pH óptimos para el proceso fueron de 5 para Pb y Cu, y de 5.5 para Cd, Zn y Ni. La afinidad para los metales en *Padina* sp. fue Pb>Cu>Cd>Zn>Ni, para *Sargassum* sp. fue Pb>Zn>Cd>Cu>Ni, en *Gracilaria* sp. fue Cd>Zn>Cu>Ni>Pb

mientras que para *Ulva* sp. fue Cu>Ni>Cd>Zn>Pb. Los análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) realizados confirmaron que en el caso de *Padina* sp. y *Sargassum* sp. los grupos carboxilo, éter, hidroxilo y amino, son los responsables de la biosorción de los iones metálicos.

Romera et al. (2007) realizaron un estudio en seis especies de macroalgas (*Codium vermilara*, *Spirogyra insignis*, *Asparagopsis armata*, *Chondrus crispus*, *Fucus spiralis* y *Ascophyllum nodosum*) para evaluar su capacidad en la biosorción de Cd, Ni, Zn, Cu y Pb a partir de soluciones acuosas. Confirmaron que la biosorción depende del pH y la concentración de biomasa. El valor de pH óptimo para la recuperación de Cd, Ni y Zn fue 6 para las seis algas estudiadas, para Cu el pH óptimo varió de 4 a 5 y de 3 a 5 en Pb. En todos los casos la capacidad de biosorción fue mayor con plomo seguido por el cadmio. Las algas estudiadas lograron más eficacia de biosorción en los cinco metales que la media de los valores registrados en bacterias y hongos.

Yinghui et al. (2009) estudiaron en el alga *Laminaria japonica* la biosorción de Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺ observando que el equilibrio cinético se alcanzó en menos de 2 horas, y que la adsorción del metal depende estrictamente del pH, también, determinaron que el pH óptimo para que se obtenga la máxima capacidad de adsorción para todos los metales está en el rango de 4.3-6.5. La capacidad máxima adsorbida calculada para Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺ fue de 208, 113.1, 66.34 y 92.8 mg g⁻¹, respectivamente.

2.3. Biosorción de mercurio con otros organismos

El término biosorción, se utiliza para la captación fisicoquímica de metales que es independiente del metabolismo (Pümpel y Schinner, 1997); mientras que bioacumulación se aplica a los procesos activos para la inmovilización del metal, incluyendo mecanismos enzimáticos, que conducen a la bioprecipitación o biocristalización del metal.

Green-Ruiz (2005) utilizó biomasa no viable de *Bacillus* sp. para la adsorción de iones de Hg(II) de una solución acuosa a diferentes concentraciones (0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 y 10 mg L⁻¹) y observó que 0.2 g de peso seco de biomasa no viable, tuvo la máxima capacidad de adsorción de 7.94 mg g⁻¹, encontrando que a medida que aumentaba la concentración se incrementaba la capacidad de adsorción de la bacteria; estos experimentos fueron obtenidos después de 120 minutos de haber estado en contacto el ión metal con la bacteria, aunque en los primeros 20 minutos gran parte del mercurio adsorbido fue removido, además encontró que los cambios de pH tienen un efecto significativo en la capacidad de la bacteria para adsorber metales, obteniendo un pH óptimo entre 4.5 y 6.0 a una temperatura de 25°C en soluciones de 1.0, 5.0 y 10.0 mg L⁻¹.

Carrasco Valenzuela (2007) realizó un estudio sobre el efecto de los factores ambientales en la biosorción y adsorción de Hg(II) por la bacterias *Bacillus jeotgali*, encontrando que existe una tendencia a aumentar su capacidad de biosorción a pH de 7.5 (25°C, biomasa 1 g L⁻¹, concentraciones iniciales de 20 y 100 mg L⁻¹). Además, explicó que en el intervalo de temperatura 15-45°C no se presentó un efecto significativo sobre la capacidad de biosorción y que la máxima capacidad

de biosorción fue de 117 ± 6.4 y 52.8 ± 4.6 mg g^{-1} , respectivamente. También mencionó que la isoterma que mejor se ajustó fue la isoterma de Langmuir.

Lohani et al. (2008) investigaron la capacidad de biosorción del Hg(II) mediante el uso del polvo de corteza de guayaba. Mencionaron que el pH tiene una gran influencia en la eliminación de Hg(II), y determinaron que el pH de 9 fue el óptimo; también encontraron que la adsorción máxima (3.364 mg g^{-1}) se presentó a los 80 minutos.

Rae et al. (2009) evaluaron la capacidad de biosorción de Hg a partir de soluciones acuosas, utilizando a *Cancer pagurus* (crustáceo decápodo). Sus estudios determinaron que la eliminación de Hg fue más rápida y eficiente, a una concentración de 500 mg L^{-1} , eliminando el 80.0% del metal en 60 min.

2.4. Biosorción de mercurio por macroalgas

Zeroual et al. (2003) hicieron un trabajo sobre capacidad bioadsorbente de la macroalga *Ulva lactuca* como un método alternativo para la eliminación del mercurio en soluciones acuosas encontrando que los máximos valores de biosorción fueron de 27.24, 84.74 y 149.25 mg g^{-1} a un pH de 3.5, 5.5 y 7.0, respectivamente.

Herrero et al. (2005) hicieron una investigación sobre la capacidad de biosorción en la biomasa del alga *Cystoseira baccata*. Los experimentos se realizaron adicionando 0.25 g de biomasa en peso seco y una concentración inicial de 500 mg L^{-1} de Hg(II) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ellos concluyeron que la cinética de biosorción fue relativamente rápida, alcanzando el equilibrio en 100 minutos y mostrando una capacidad de biosorción de 178 mg g^{-1} (a pH 4.5) y 329 mg g^{-1} (a pH 6).

3. HIPÓTESIS

1.- La capacidad de biosorción de Hg(II) en las macroalgas estará determinada por la historia de la exposición a metales pesados, por lo que, organismos que proceden de sitios con distintos grados de contaminación van a responder de diferente manera.

2.- La capacidad de biosorción del mercurio varía con respecto a la especie de macroalga empleada como biosorbente y está influenciada por su fase de crecimiento y la época del año.

3.- La capacidad de biosorción del mercurio en las macroalgas que forman florecimientos masivos dependen de las variables ambientales (pH y temperatura), por lo tanto debe de existir un intervalo óptimo de estas variables para alcanzar una capacidad máxima.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Caracterizar la biomasa de *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*, especies que forman florecimientos masivos en el sistema lagunar Santa María-La Reforma, en términos de sus niveles Cd, Cu, Fe, Hg, Mn y Pb como potencial biosorbente, considerando sus fases de crecimiento y la época del año (lluvia y estiaje).

Determinar la capacidad de biosorción de Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* y conocer el efecto de las variables ambientales (pH y temperatura) y la presencia de otros iones metálicos (Cd y Pb) sobre dicho proceso.

4.2. Objetivos específicos

- (1) Realizar un estudio cuantitativo de los metales Cd, Cu, Fe, Hg, Mn y Pb contenidos en cada especie de macroalga, para las diferentes fases de crecimiento y épocas del año muestreadas.
- (2) Determinar por medio de intercambio protónico la densidad de los sitios superficiales de adsorción en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.
- (3) Determinar las condiciones de pH y temperatura óptimas para la adsorción de Hg(II) por las macroalgas.
- (4) Determinar la capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga

- (5) Evaluar la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) para cada especie en condiciones óptimas.
- (6) Determinar la capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga cuando están en contacto con una solución polimetálica (Cd, Hg y Pb).

5. ÁREA DE ESTUDIO

El sistema lagunar Santa María-La Reforma se encuentra en la parte norte del estado de Sinaloa entre los $24^{\circ} 43' 00''$ y $24^{\circ} 25' 00''$ de latitud norte y $107^{\circ} 56' 00''$ y $108^{\circ} 19' 00''$ de longitud oeste (Figura 5.1). Comprende los municipios de Angostura y Navolato. Ha sido clasificada como del tipo III-A (III-C), A. Barrera de Gilbert Beaumont C, depresión de planicie costera. Es decir, una laguna costera de plataforma de barrera interna con boca permanente y con orientación semiparalela a la costa (Lankford, 1977). La cuenca inferior de drenaje asociada tiene una extensión de 782,674 ha donde reside una población de 169,232 habitantes y se desarrolla una agricultura de riego y de temporal, cubriendo 193,481 y 184,547 ha, respectivamente. Entre los principales cultivos agrícolas que se practican en la región sobresalen el maíz, trigo, garbanzo, sorgo y frijol. En su alrededor operan cerca de 7,724 ha, de estanquería dedicadas al cultivo de camarón, principalmente en los extremos norte y sur de la laguna (Páez-Osuna et al., 2007). El espejo de agua lagunar cubre una extensión aproximada de 51,172 ha y está dividida en dos secciones por las islas Talchichitle y Altamura. Posee dos grandes bocas que la comunican al mar, la sur cuya anchura es del orden de los 3.6 km y en donde las profundidades alcanzan hasta 20 m. La boca norte, tiene una anchura de 5.6 km y una profundidad máxima de 12 m. El ingreso de las aguas por sus bocas mediante corrientes de mareas, mantiene un canal de intercomunicación cuyos vectores de velocidad de las corrientes del flujo de marea se neutralizan en la parte media a aproximadamente unos 10 km al sur del poblado La Reforma. La profundidad máxima del cuerpo lagunar es de 24 m y la profundidad media ha sido estimada en 7 m (Zamora-Arroyo et al., 2000). La

precipitación media anual oscila entre los 400 y 500 mm, con las mayores precipitaciones en verano y los mínimos en invierno. Este cuerpo de agua es el sistema lagunar más grande del estado y uno de los más importantes por la gran diversidad de flora y fauna silvestre (Páez-Osuna et al., 2007).

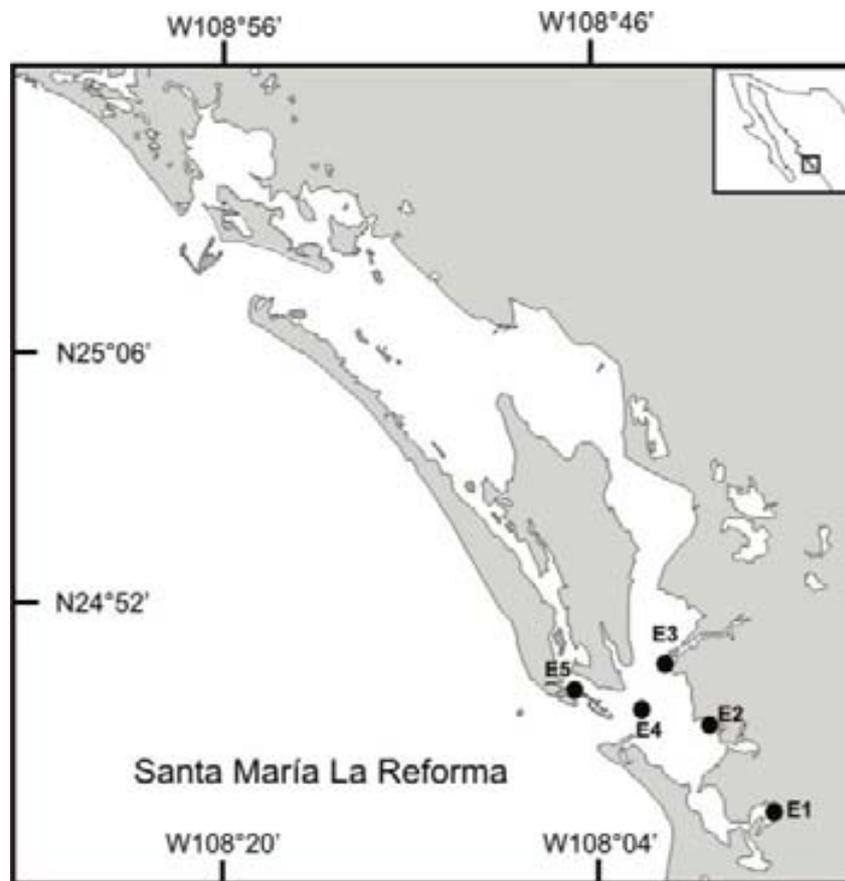


Figura. 5.1 Ubicación de la laguna costera Santa María-La Reforma del estado de Sinaloa. Los puntos (negros) indican la localización aproximada de los sitios de muestreo.

6. MATERIAL Y MÉTODOS

6.1. Muestreo

Se eligió el sistema lagunar Santa María la Reforma ubicado en el centro norte del estado de Sinaloa para recolectar especies de macroalgas por tratarse de uno de los ecosistemas donde se forman florecimientos masivos en sitios fácilmente localizados. El primer muestreo se realizó el 16 de Noviembre de 2007 (lluvias) y el segundo el 19 Febrero de 2008 (secas frías). Se estableció una red de estaciones de las cuales sólo fueron consideradas aquellas que presentaron florecimientos masivos y diferentes tipos de ambientes (Figura 5.1); para ubicarlas se utilizó un posicionador geográfico por satélite. Se realizaron recolectas en cada una de las estaciones a bordo de una lancha, recogiendo las macroalgas de forma manual directa en la zona de mareas y por medio de buceo libre en la zona submareal.

Las macroalgas se recolectaron y se guardaron en bolsas de plástico debidamente etiquetadas dentro de una hielera tratando de mantener una temperatura menor o similar a la del agua donde se encontraron durante el traslado. Posteriormente el material se transportó al laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera del ICMYL, UNAM, Unidad Académica Mazatlán para su revisión taxonómica y caracterización química.

6.2. Identificación y selección de especies

La determinación taxonómica se realizó de acuerdo a las características morfológicas externas, internas y reproductivas como: forma del talo, tipos de ramificaciones, células de crecimiento, tipo y diferenciación de células vegetativas

y de estructuras reproductivas entre otras. Para su observación se utilizó un microscopio compuesto y se realizaron cortes transversales y longitudinales del talo para conocer las características internas. Se utilizaron claves dicotómicas referidas para la flora de estas costas: Abbott y Hollenberg (1976), Abbott (1983), Dawson (1949b, 1954, 1961, 1962ab, 1963b), Setchell y Gardner (1920, 1924). Se determinó que las dos especies más abundantes en este ecosistema son *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*, las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo los experimentos de biosorción (apartados 6.5 en adelante).

6.2.1. *Gracilaria vermiculophylla* (Ohmi) Papenfuss.

Descripción: Esta alga roja posee un talo erecto, de color café oscuro, verde amarillento, púrpura, guinda, ramificado con ejes cilíndricos de hasta 90 cm de largo y una estructura de fijación discoidal pequeña (Fig. 6.1). Esta planta posee ramas de 0.6-3.0 mm de diámetro y ramificaciones irregularmente alternas dispuestas en forma radial. Esta macroalga presentó en reproducción cistocarpos de 1 mm de diámetro. Cabe señalar que dependiendo de la fase reproductiva, los talos experimentan cambios en su morfología, en este caso, la planta femenina con cistocarpos presentó ejes gruesos y poco ramificados y la planta vegetativa ejes delgados y alargados; se les ha encontrado habitando sobre rocas y sustratos arenosos, conchas y caracoles, formando extensos mantos en la zona intermareal.

Habitat: Esta especie presenta una amplia distribución a lo largo de la costa del Pacífico de México, se encuentra desde Punta Rosarito, Baja California (Pacheco Ruíz y Aguilar Rosas, 1984), Bahía Magdalena, Baja California Sur (Taylor, 1939), muy común en el Golfo de California (Dawson, 1944; Setchell y Gardner, 1924)

hasta Salina Cruz, Oaxaca (Dawson, 1949b). Particularmente en Sinaloa, se ha encontrado en los sistemas lagunares: Ohuira, Navachiste, Santa María-La Reforma, Altata-Ensenada del Pabellón, Ceuta, Urías y Teacapán (Ochoa-Izaguirre et al., 2007).

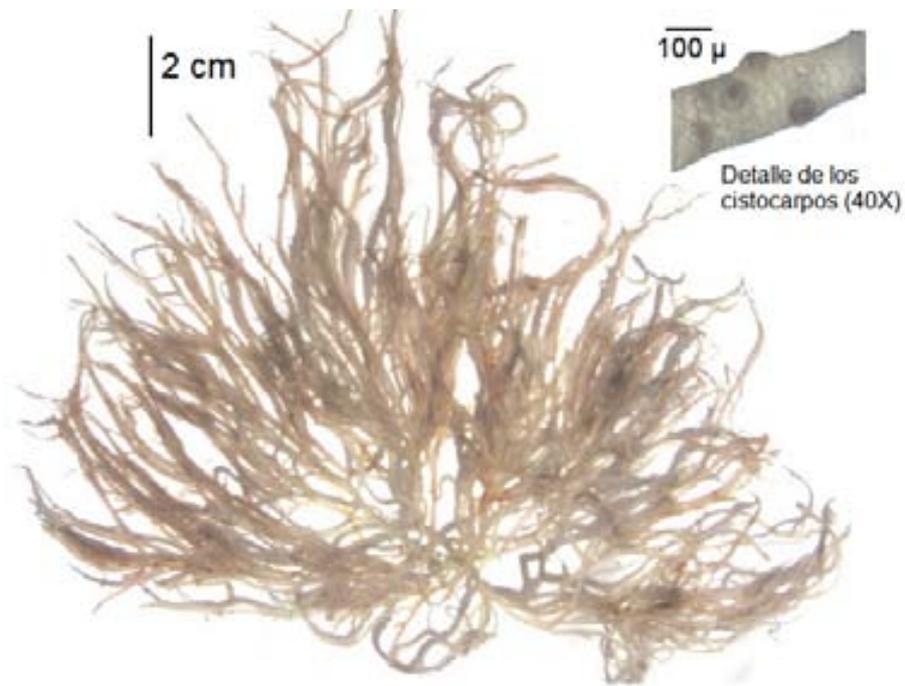


Figura 6.1. *Gracilaria vermiculophylla*

6.2.2. *Caulerpa sertularioides* (S. Gmelin) M. Howe.

Descripción: Talo cenocítico, ramificado de color verde claro, de hasta 6 cm de alto, constituido por ejes erectos adheridos a una porción basal rizomatosa cilíndrica rastrera de 1-2 mm de diámetro, se fija al sustrato por medio de evidentes rizoides ramificados. Las ramas principales son erectas, planas y

pinnadas. Pínnulas mucronadas, pequeñas, de forma cilíndrica y algo curvas hacia arriba de 3 a 4 mm en longitud, no se observaron reproductores (Figura 6.2).

Hábitat: Fijas a rocas o sustratos blandos compuestos de conchas y arena en la zona intermareal, en lugares protegidos.

Distribución en México: Esta especie tiene una distribución amplia presentándose tanto en aguas templadas como tropicales; comúnmente ha sido reportada en Bahía de la Paz, Baja California Sur, sus alrededores (Dawson, 1959; Huerta Múzquiz y Mendoza González, 1985) y en varias localidades a lo largo de la costa del Pacífico hasta la costa de Oaxaca (Dreckmann y Gamboa Contreras, 1998; Mendoza González y Mateo Cid, 1998), particularmente en Sinaloa se ha encontrado en los sistemas lagunares Ohuira, Navachiste, Santa María-La Reforma y Altata-Ensenada del Pabellón (Ochoa-Izaguirre et al., 2007).



Figura 6.2. *Caulerpa sertularioides*

6.3. Preparación de las muestras

En el laboratorio, las macroalgas se lavaron con agua de mar filtrada para eliminar residuos de contenido orgánico, conchas, sedimentos etc. Una vez limpias, las muestras fueron liofilizadas a una temperatura de -36°C con una presión de $365 \times 10^{-3} \text{mbar}$ durante 96 horas utilizando una liofilizadora Labconco/ Freezone. Las macroalgas secas fueron molidas en un mortero mecánico de porcelana, posteriormente fueron tamizadas con el fin de obtener partículas de un tamaño uniforme menor a 100 micras, para poder obtener la mayor área superficial de contacto posible.

6.4. Cuantificación de metales pesados en macroalgas

Debido a la gran capacidad que tienen algunas especies de macroalgas para acumular metales y con el fin de obtener resultados que cumplan con los objetivos planteados, se realizó un análisis de metales en las macroalgas para determinar su contenido de Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, y Pb y así poder determinar la historia de la exposición a metales pesados que tiene cada especie durante su crecimiento.

Se tomaron 0.25 g de macroalga seca-molida de cada especie y se depositaron en vasos del equipo digestor (Microwave Sample Preparation System) y se mezclaron con 5ml de HNO_3 concentrado grado metales traza (TMG J.T. Baker) para después dejarlas reposar de 8 a 12 horas. Una vez tratadas en el sistema de digestión por microondas a una potencia de 1200 watts con una rampa de cinco y tres y temperaturas variables de 100, 120 y 140°C con tiempos de 5, 5 y 10 minutos respectivamente. Una vez tratadas en el sistema de digestión por microondas, las muestras se aforaron con agua destilada a 25 ml. Para determinar

la concentración de los metales se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN modelo SpectrAA-220. Para la cuantificación de Mn y Fe se utilizó el método flama aire-acetileno. La cuantificación de Cd, Cu y Pb se hizo por horno de grafito (VARIAN, modelo GTA-110). El Hg se cuantificó por generación de vapor en frío (VARIAN modelo VGA-110).

6.5. Densidad de los sitios de adsorción en la superficie de las macroalgas *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*

Para determinar la densidad de los sitios superficiales de adsorción se utilizó el método de intercambio protónico de las macroalgas (Sigg y Stumm, 1981, citado por Lee y Tebo, 1998). Se realizaron titulaciones por duplicado. Se colocaron 2 g de macroalga liofilizada en 0.01M NaNO₃, en un vaso de precipitado de vidrio de 150 ml, y se burbujeó nitrógeno gaseoso a la solución para remover el CO₂ por treinta minutos antes de la titulación; transcurrido ese tiempo la solución se acidificó a un pH de 3.5 con HNO₃ 0.1M, después se tituló hasta un pH de 8.5 con NaOH 0.1M. Después de 30 minutos de purga con N₂ a pH de 8.5, las macroalgas se removieron por filtración usando filtros de membrana de polícarbohidratos Nucleopore prelavados de 47 mm de diámetro, con un tamaño de poro de 0.2 µm. El filtrado se tituló de nuevo a pH de 3.5 con HNO₃ 0.1M. La diferencia entre el número de moles de NaOH (m_{NaOH}) necesario para alcanzar un pH de 8.5 y el número de moles de HNO₃ (m_{HNO_3}) necesario para restaurar el pH del filtrado a 3.5 es un estimado del número de moles de sitios de superficies ($H_{\text{+sup}}$):

$$H_{\text{+sup}} = m_{\text{NaOH}} - m_{\text{HNO}_3}$$

6.6. Ensayos de biosorción

Las soluciones experimentales se realizaron a partir de sales metálicas, utilizando HgCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y PbCl_2 (elegidas por su alta solubilidad en el agua). Se prepararon soluciones stock para posteriormente diluirlas y obtener las diferentes concentraciones deseadas.

Los ensayos de biosorción se llevaron a cabo por cuadruplicado empleando matraces Erlenmeyer de 250 ml. Se mezclaron 0.1 g de macroalga con 50 ml de agua utilizando tres condiciones de temperatura (15, 25 y 35 °C), bajo agitación constante. La agitación se llevó a cabo en un oscilador tipo campana con control de temperatura durante 4 horas. También estuvieron sometidos a diferentes concentraciones de pH (2, 4, 6, y 8) y fueron controlados por la adición de HNO_3 cuando se necesitó una tendencia ácida y con NaOH cuando fue básica (Romera et al., 2007). Los experimentos de cinética de la biosorción, se realizaron a diferentes tiempos (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 8 y 24 horas) con *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* para determinar el equilibrio químico óptimo entre la solución y el biosorbente.

Las concentraciones de Hg(II) utilizadas para los diferentes tipos de experimentos fueron de 20, 40, 60, 80 y 100 mgL^{-1} , ya que algunos efluentes industriales pueden alcanzar estos niveles y, además, ha sido el intervalo que comúnmente se reporta en la bibliografía para este tipo de materiales adsorbentes. En el caso de Cd y Pb, las concentraciones fueron constantes y equimolares (0.0001 M).

Los experimentos fueron controlados mediante el análisis de la concentración de los metales y la medición del pH justo al inicio y al final de cada prueba.

Las muestras fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min, posteriormente se tomó una alícuota del sobrenadante para realizar la determinación cuantitativa de la concentración del mercurio, la cual se realizó a través de un espectrofotómetro de Absorción Atómica VARIAN modelo SpectrAA-220 al cual se le acopló un generador de vapor frío (VARIAN modelo VGA-110).

6.7. Modelos de equilibrio para la biosorción de Hg(II)

La capacidad de adsorción fue evaluada de acuerdo a los modelos de isothermas descritas por Freundlich y Langmuir (Volesky, 1990).

Para el modelo de Freundlich, la siguiente ecuación fue utilizada:

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad \text{ó}$$

$$\log q = \log K + 1/n \cdot \log C$$

donde q (mg/g) y C (mg/ml) corresponden a los miligramos de metal (Hg) adsorbido por un gramo de biomasa algal y a la concentración residual en equilibrio del metal en solución (equilibrios de concentración de solutos en fase sólida y líquida, respectivamente). La constante de Freundlich K (mg/g) y n (valor entre cero y uno) representan la afinidad, la intensidad y la capacidad de biosorción del material adsorbente.

La isoterma de Langmuir fue calculada mediante la ecuación:

$$q = q_{\max} C / (K_d + C) \quad \text{ó}$$

$$C / q = (K_d / q_{\max}) + (1/q_{\max}) C$$

La constante q_{\max} (mg/g) y K_d (mg/ml) son los parámetros de Langmuir. La constante q_{\max} representa la máxima capacidad de adsorción y K_d es el coeficiente

de disociación del soluto-complejo adsorbente, el cual representa la afinidad entre el soluto y el adsorbente.

Estos modelos de isotermas descritos por Freundlich y Langmuir sirvieron como una herramienta práctica para describir los procesos de adsorción, los cuales han sido extensamente aceptados como métodos de integración de datos experimentales.

6.8. Análisis estadístico de los datos

Se calcularon medias y desviaciones estándar procedentes de los experimentos, utilizando el paquete estadístico Excel 2007. Para comparar los efectos del pH, temperatura y cinética. Se evaluaron las diferencias significativas entre las capacidades de biosorción en equilibrio mediante la prueba de Tukey HSD (Diferencia Significativa Honesta), la cual se realizó por medio del software Prisma (versión 4.0).

7. RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo al estudio de sedimentos superficiales que se realizó en cada una de las estaciones de muestreo, se observó que el sustrato donde habitan las algas, es principalmente de tipo arenoso y fangoso. La presencia de algas sobre el sustrato arenoso es debida a que en los sistemas lagunares de Sinaloa las especies allí encontradas han desarrollado adaptaciones morfológicas como los rizoides que les permite adherirse totalmente al sustrato arenoso (Núñez y Casas, 1998; Aguila et al., 2000). La profundidad media calculada donde crecen fue de un metro. La temperatura promedio del agua en la época de lluvias (16 de noviembre 2007) fue de 26.9°C y para secas frías (19 de febrero 2008) 20.1°C y la salinidad promedio fue de 35.9 ‰ y 37.2 ‰, respectivamente (Tabla 7.1).

Tabla 7.1. Características generales de las estaciones de muestreo del 16 de Noviembre 2007 - lluvias (LI) /19 de Febrero 2008 - secas frías (Sf).

Estación	Localización	T °C		Profundidad	Sustrato
		LI/Sf	LI/Sf		
E1 Canal de llamada	24° 44' 42" N 107° 55' 51" O	26.5/19.0	42.5/40.0	1 m	Fangoso
E2 La virgen	24° 47' 17" N 107° 58' 28" O	26.2/20.1	35.0/37.0	1.5 m	Fangoso con concha
E3 El tule	24° 50' 44" N 108° 00' 44" O	29.0/20.5	27.2/35.0	1 m	Arenoso
E4 Paredón colorado	24° 48' 55" N 108° 03' 01" O	26.5/20.4	36.0/37.0	1 m	Arenoso
E5 Boca de Yameto	24° 29' 45" N 108° 04' 35" O	26.5/20.5	39.0/37.0	1 m	Arenoso-fangoso

7.1. Inventario florístico

El total de especies encontradas fue de nueve. Tres especies pertenecen a la clase Rhodophyceae, y están agrupadas en tres géneros y tres familias. Una especie pertenece a la clase Phaeophyceae; las cinco especies restantes están ubicadas en la clase Chlorophyceae con tres géneros y tres familias (Tabla 7.2).

La mayor diversidad de especies se presentó en época de secas frías (19/Feb/08) con seis especies. En comparación con el resto de las especies, *Gracilaria vermiculophylla* fue la macroalga más representativa ya que se encontró en un mayor número de estaciones en las dos épocas de muestreo, además; mostró diferentes etapas reproductivas (estado vegetativo y cistocarpos), lo cual indica que es una especie que se adapta fácilmente a los cambios medioambientales que ocurren en el sistema. *Gracilaria vermiculophylla* es considerada como alga oportunista por su habilidad para tolerar perturbaciones en el medio donde se encuentra (Ochoa-Izaguirre, 1999) además, es formadora en la región de Sinaloa de florecimientos algales masivos donde alcanza biomasa de 291.0 g/m² (Piñon-Gimate et al., 2008). La mayor presencia estuvo representada por las algas verdes y solo *Caulerpa sertularioides* se encontró en las dos épocas. De igual manera, Hernández-Tovalín (2007) encontró en este sistema lagunar que las algas verdes fueron las más abundantes, donde sobresalió la familia Ulvaceae que se caracteriza por tener especies de talo laminar, de rápido crecimiento y muy bien adaptadas a variaciones ambientales. Aguila et al. (2000) encontraron que en zonas donde existían condiciones extremas (exceso de nutrientes, variación en la salinidad y temperatura, tipo de sustrato etc.) apareció un mayor número de algas verdes pertenecientes al género *Ulva*. Darley (1987) y Núñez y Casas (1998),

explican que las algas verdes pueden adaptarse bien a los hábitats donde las condiciones son extremas.

Tabla 7.2. Distribución de las macroalgas por época de muestreo en el sistema lagunar Santa María-La Reforma.

Especies	Lluvias	Secas frías
RHODOPHYCEAE:		
Subclase Bangiophyceae		
Familia Gracilariaceae		
<i>Gracilaria vermiculophylla</i> (Ohmi) Papenfus	VC	V
Familia Hypneaceae		
<i>Hypnea valentiae</i> (Turner) Montagne	V	
Familia Ceramiaceae		
<i>Spyridia filamentosa</i> (Wulfen) Harvey	V	
PHAEOPHYCEAE:		
Familia Scytosiphonaceae		
<i>Colpomenia tuberculata</i> Saunders		V
CHLOROPHYCEAE:		
Familia Ulvaceae		
<i>Ulva intestinalis</i> Linnaeus		V
<i>Ulva lactuca</i> Linnaeus		V
<i>Ulva prolifera</i> O.F. Müller		V
Familia Cladophoraceae		
<i>Cladophora</i> sp.	V	
Familia Caulerpaceae		
<i>Caulerpa sertularioides</i> (S. Gmelin) M. Howe	V	V

V = vegetativo C = cistocarpos

7.2 Metales en macroalgas

Existen pocos estudios de metales realizados en las macroalgas utilizadas en este trabajo; sin embargo, se conocen algunas generalidades que resultan importantes para la interpretación de los resultados obtenidos.

Se sabe que la abundancia relativa de los metales en el tejido de las macroalgas depende de los metales disueltos en el agua y de la afinidad de la planta hacia uno u otro elemento (Malea et al., 1994; Haritonidis y Malea, 1995) así como diversos procesos biológicos: reproducción, respiración, fotosíntesis, entre otros, que son propios de cada especie de alga (Leal et al., 1997).

Ochoa-Izaguirre et al. (2002) mencionaron que la bioacumulación de metales pesados es posible en macroalgas rojas, verdes y cafés, presentando variación en la concentración de los metales acumulados en sus tejidos dependiendo principalmente de la afinidad que cada especie presenta por el metal (Amado et al., 1999). Existen dos factores asociados con la capacidad de algunas macroalgas para acumular altas concentraciones de metales: (1) la presencia en la pared celular de polisacáridos polianiónicos específicos que favorecen el secuestro y la precipitación de los metales en la pared celular, (2) La afinidad de los metales en la pared celular. Por ejemplo, las macroalgas verdes contienen grandes concentraciones de proteínas en su pared celular, en tanto que las macroalgas pardas y rojas contienen en su pared polisacáridos polianiónicos que secuestran y precipitan los metales. Los análisis sobre el contenido de metales realizados en las macroalgas *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* mostraron un orden de concentración similar para todas las estaciones y épocas de muestreo: Fe > Mn > Cu > Pb > Cd > Hg (Tabla 7.3).

Al-Shwafi y Rushdi (2008) al determinar los niveles de concentración de metales pesados en diferentes especies de las tres principales divisiones de algas marinas de las aguas costeras del Golfo de Adén, dentro de las cuales se encuentran los dos géneros presentes en este estudio, encontraron que las concentraciones de los metales pesados en las macroalgas siguió el orden de Fe>Cu>M>Cr>Zn>Ni>Pb>Cd>V>Co, el cual fue similar al del presente estudio excepto por el orden que ocuparon el Mn y el Cu, pero también es posible que las aguas tengan diferentes fuentes de enriquecimiento de algunos metales, lo cual provoca alteración en la secuencia. En las dos especies de macroalgas, Fe y Mn fueron los metales que mostraron significativamente ($p<0.05$) las mayores concentraciones en comparación con el resto de los metales para las dos épocas de muestreo. El trabajo realizado por Longoria (2004), coincide con el presente estudio en cuanto al comportamiento del Fe, ya que al realizar una cuantificación de Fe, Cu, Zn, Cd y Pb en *Gracilaria pinnata*, *Gracilariopsis longissima*, *Dictyota dichotoma* y *Ulva lactuca* en la bahía de Navachiste a lo largo de un año, encontró que el Fe fue el metal que mostró los más altos valores de concentración. Al realizar una comparación entre las dos divisiones de macroalgas encontradas en la estación La Virgen, se observó que el alga de la división Rhodophyta mostró mayor afinidad por Cd, Cu, y Mn, mientras que el alga de la división Chlorophyta tuvo más afinidad por Fe, Hg y Pb (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Concentración media de metales pesados (en mg g⁻¹ con base a peso seco, excepto Hg ng g⁻¹) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* del sistema lagunar Santa María-La Reforma.

Estación	Especie	Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb
Lluvias (16 de noviembre de 2007)							
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	0.50 ± 0.11	7.68 ± 1.43	1159 ± 97	0.52 ± 0.18	388 ± 24	1.38 ± 0.25
E2	<i>G. vermiculophylla</i>	0.58 ± 0.08	5.64 ± 0.44	1087 ± 9	1.70 ± 0.01	96 ± 1	0.93 ± 0.09
E2	<i>G. v. /cistocarpos</i>	1.08 ± 0.13	9.22 ± 0.42	1435 ± 95	1.96 ± 0.37	80 ± 1	0.68 ± 0.05
E2	<i>C. sertularioides</i>	0.18 ± 0.02	8.77 ± 0.01	1705 ± 37	3.25 ± 0.03	72 ± 3	2.08 ± 0.11
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	0.96 ± 0.01	7.06 ± 0.13	1317 ± 11	0.13 ± 0.00	312 ± 3	1.14 ± 0.02
E5	<i>C. sertularioides</i>	0.23 ± 0.01	3.48 ± 0.39	525 ± 41	3.52 ± 0.77	93 ± 4	1.02 ± 0.02
Secas frías (19 de febrero de 2008)							
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	0.70 ± 0.03	8.90 ± 0.55	944 ± 143	2.83 ± 0.17	685 ± 22	1.51 ± 0.03
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	0.67 ± 0.30	4.78 ± 0.50	1854 ± 136	1.29 ± 0.55	122 ± 5	1.03 ± 0.01
E5	<i>C. sertularioides</i>	0.22 ± 0.03	3.27 ± 0.53	596 ± 17	1.93 ± 0.00	120 ± 1	0.97 ± 0.14

En general, se observó que el alga roja *Gracilaria vermiculophylla* mostró una mayor afinidad por los metales (Mn, Cu y Cd), debido a las altas concentraciones encontradas en los dos periodos de muestreo; sin embargo, hubo concentraciones más altas en el segundo muestreo correspondiente a la época de secas frías posiblemente porque el organismo no se encontraba en periodo de crecimiento.

En la literatura se reportan bajas concentraciones de metales pesados en las macroalgas en los meses más cálidos debido a las altas tasas de crecimiento que presentan las macroalgas, lo que diluye los metales acumulados en el tejido (Rainbow y Phillips, 1993; Malea y Haritonidis, 1999; Orduño y Longoria, 2006).

Otra explicación puede ser la influencia fluvial que coincidió con el primer muestreo, la cual pudo haber provocado una dilución en la concentración de los metales disueltos en la columna de agua, que pudo haber influenciado en gran medida para la baja o menor bioacumulación.

Se realizaron análisis estadísticos de las concentraciones de cada metal en las macroalgas entre estaciones y épocas de muestreo, encontrando que el contenido de Hg mostró mayor concentración en la estación uno en comparación con las macroalgas de la estación tres de la época de lluvias. El contenido de los metales Cu, Fe y Hg en *G. vermiculophylla* fue mayor ($P < 0.05$) en la estación uno (canal de llamada) en comparación de la estación tres (el Tule), para la época de secas frías, lo cual refleja que en la estación uno existe una mayor contaminación de algunos metales provenientes del continente que son acarreados de la zonas agrícolas debido a los escurrimientos fluviales. De igual manera la concentración Fe en *G. vermiculophylla* fue más alta en la estación uno en contraste con la estación tres. El resto de las concentraciones de los metales analizados en *G. vermiculophylla* no mostraron diferencias significativas ($P > 0.05$) entre sitios y periodos de muestreos. De acuerdo a los análisis estadísticos realizados en los ejemplares de la estación uno, se encontraron las más altas concentraciones de Cu, Hg, Mn y Pb, en comparación con el resto de las estaciones, lo cual puede ser atribuido a las descargas de las aguas tratadas provenientes de la planta de tratamiento de la ciudad de Culiacán a través del estero del Tule. Estas aguas pueden contener altos contenidos de metales que no son eliminados en el proceso de tratamiento lo cual provoca una mayor concentración en el agua de ciertos metales en zonas cercanas al efluente, que influye de manera importante en los organismos acuáticos que habitan cerca de la zona de descarga, entre los que se encuentran las macroalgas analizadas en este estudio. Otro factor puede ser la influencia de las aguas de desecho provenientes de las granjas camaronícolas y los escurrimientos de los drenes agrícolas. Páez-Osuna et al. (2007) muestran un

mapa donde se observa muy detalladamente la ubicación de las granjas alrededor de la estación uno, lo cual ayuda a confirmar lo mencionado anteriormente (Figura 7.1.). Aunque resulta difícil comparar los resultados de las concentraciones de metales pesados en macroalgas debido a que pueden variar por factores como la salinidad en la zona de muestreo, la variación estacional, y la cantidad de contaminantes en el medio ambiente, existen algunos estudios en macroalgas del mismo género realizados (Páez-Osuna et al., 2000) en el sistema lagunar Ceuta, en donde encontraron concentraciones promedio superiores de Cd (1.6 µg/g) pero inferiores de Mn (163 µg/g) en *Gracilaria subsecundata*. En un estudio realizado en el estero de Urías (Jara-Marini, 2007) con *Gracilaria vermiculophylla* se reportaron concentraciones promedio superiores de Hg (0.041 µg/g) y Pb (4.87 µg/g) pero inferiores en Cd (0.19 µg/g) y Cu (3.32 µg/g) a los encontrados en este estudio.

Los resultados obtenidos en *Caulerpa sertularioides* de la estación dos (La Virgen) demuestran que existió una mayor concentración de Cu, Fe, y Pb en los dos periodos de muestreo. Esta zona se encuentra ubicada más cerca de la zona continental por lo cual recibe una mayor carga de contaminantes provenientes de los drenes acuícolas y los escurrimientos fluviales que pueden estar enriquecidos con este tipo de metales; sin embargo, en la estación cinco (Boca de Yameto) la concentración de los metales Cd y Mn fue mayor. Esta estación está cercana a la boca, por lo tanto es donde debería de existir menor concentración debido a la influencia de agua marina que recibe; sin embargo, se observó que el tipo de sustrato donde se encontraron las algas era de tipo fangoso, lo que indica que en la zona existe una gran acumulación de sedimentos provenientes del continente o

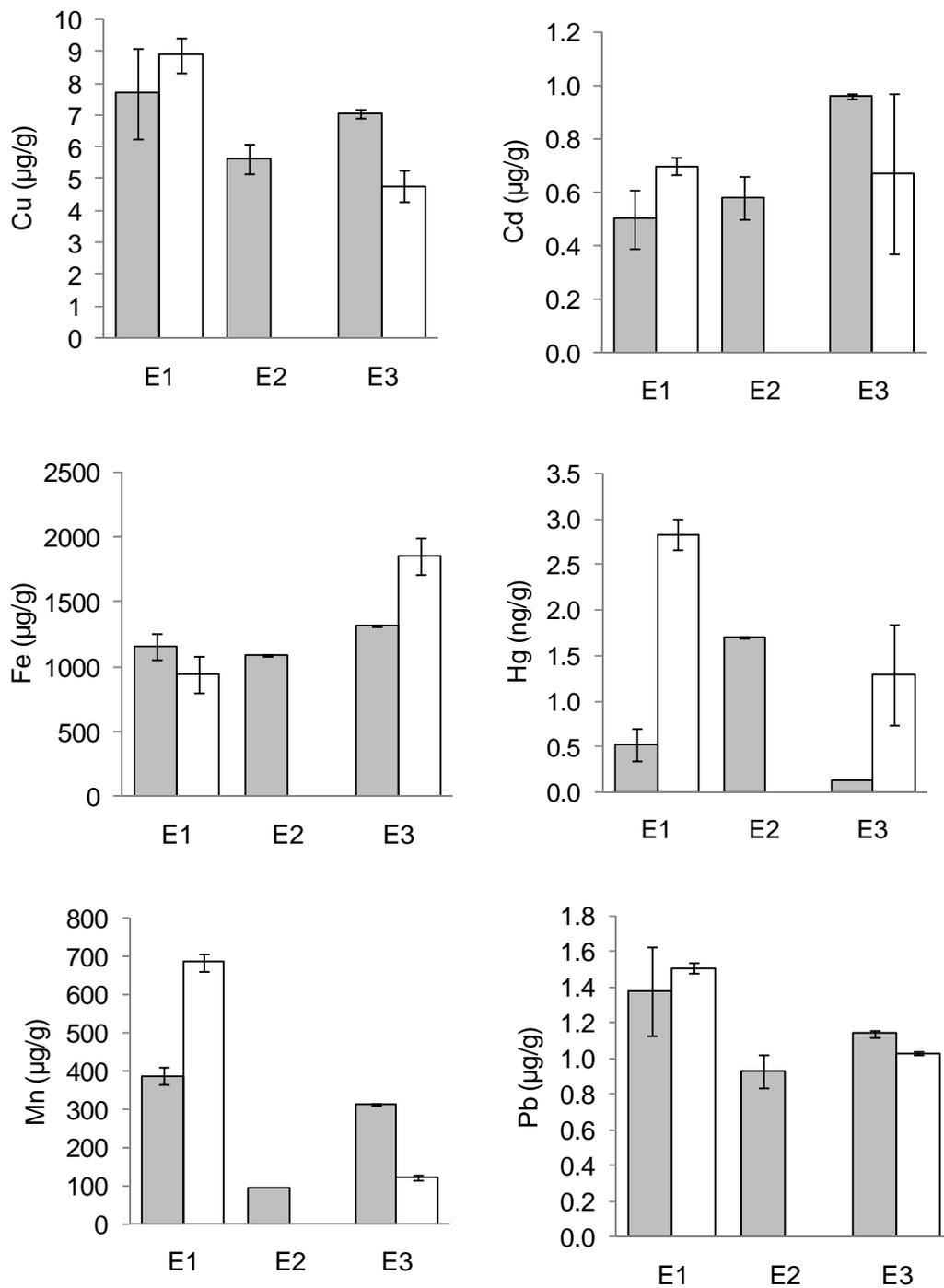


Figura 7.1. Concentración media con base a peso seco de metales pesados en el alga roja *G. vermiculophylla* del sistema lagunar Santa María-La Reforma en dos épocas climáticas. Las barras rellenas corresponden a la época de lluvias (16 de Nov. 2007), mientras que las barras en blanco a secas frías (19 de Feb. 2008).

del interior del sistema, lo cual puede favorecer la concentración de metales en las macroalgas que habitan en la zona. Las altas concentraciones de Cd podrían ser explicadas mediante el enriquecimiento de este metal proveniente de las aguas profundas provocado por el fenómeno de surgencias (Orduña y Longoria, 2006).

Estadísticamente la estación dos mostró una mayor concentración de Fe, Cu y Pb en el primer periodo en comparación con el segundo, en cambio en la estación cinco la mayor concentración ($P < 0.05$) de Mn se observó en el segundo muestreo. Para el resto de los metales no se encontraron diferencias significativas (Fig. 7.2). Las concentraciones de Cu ($8.74 \mu\text{g/g}$) Hg ($0.029 \mu\text{g/g}$) y Pb ($1.6 \mu\text{g/g}$) obtenidas por Jara-Marini (2007) en el estero de Urías en *Caulerpa sertularioides* fueron ligeramente mayor a las reportadas este estudio. Sin embargo la concentración de Cd (0.12) fue menor a lo reportado en este estudio.

7.3. Densidad de los sitios de adsorción

De acuerdo a los experimentos realizados para determinar los sitios superficiales de adsorción en las macroalgas utilizadas en este trabajo, se encontró que *C. sertularioides* mostró más sitios de adsorción que *G. vermiculophylla*. Además, también se realizaron pruebas para comparar si existían diferencias en la densidad de los sitios de adsorción entre *G. vermiculophylla* que contenía estructuras reproductivas y *G. vermiculophylla* en estado vegetativo. De acuerdo a

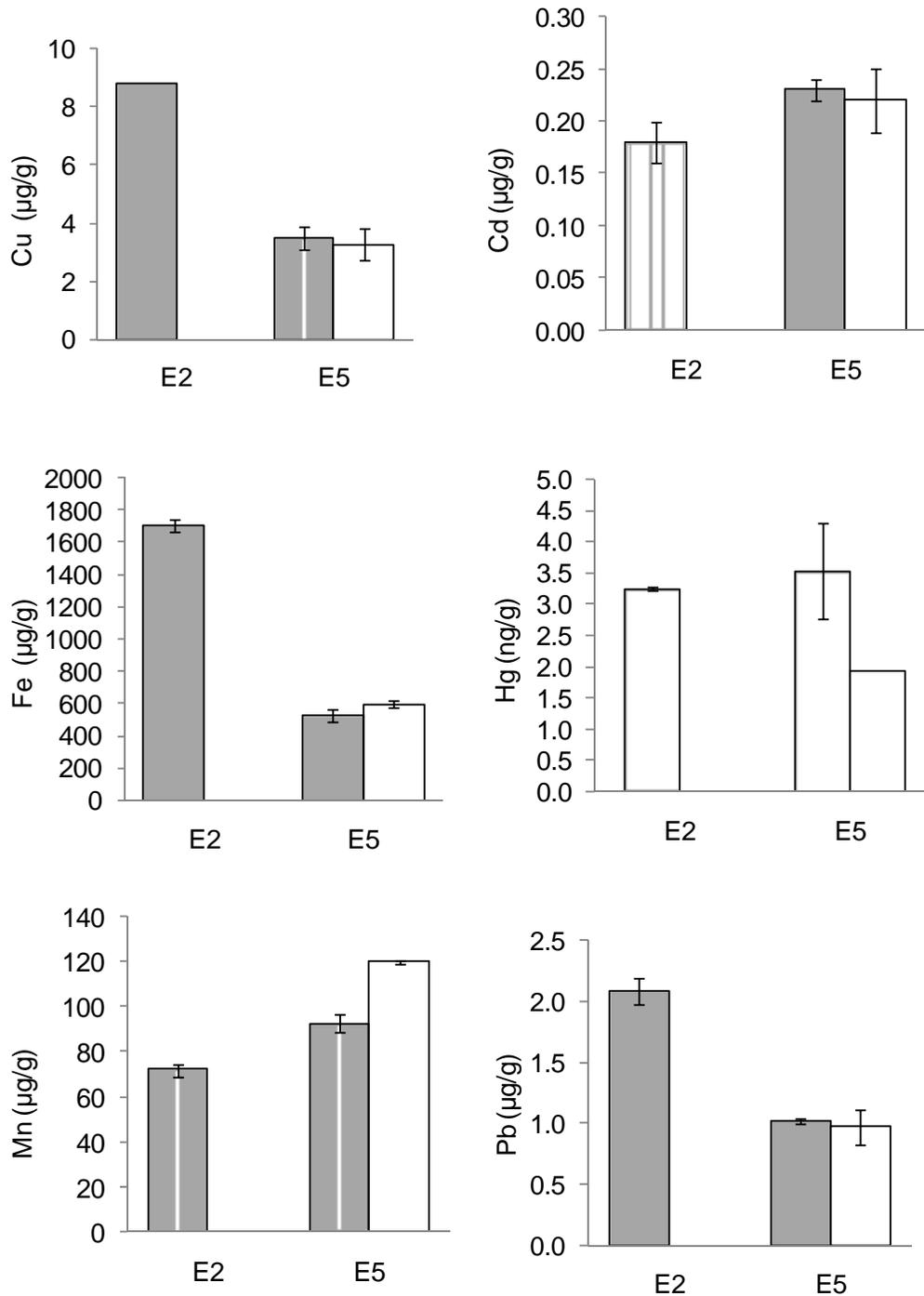


Figura 7.2. Variación estacional media con base a peso seco de metales pesados en el alga verde *C. sertularioides* del sistema lagunar Santa María-La Reforma en dos épocas climáticas. Las barras rellenas corresponden a la época de lluvias (16 de Nov. 2007), mientras que las barras en blanco a secas frías (19 de Feb. 2008).

los resultados obtenidos, se encontró que la macroalga que poseía estructuras reproductivas (cistocarpos) mostró significativamente ($P < 0.05$) menos sitios de adsorción que la especie en que no presentó dichas estructuras.

Tabla 7.4. Densidad de los sitios de adsorción en la superficie de las macroalgas *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.

Especie	NaOH 0.1 μ M	HNO ₃ 0.1 μ M	μ moles H ⁺ /g
<i>G. vermiculophylla</i>	704	351	353
<i>G. vermiculophylla</i> / cistocarpos	600	344	256
<i>C. sertularioides</i>	848	451	397

7.4. Efectos del pH en la capacidad de biosorción de Hg(II) en *Caulerpa sertularioides* y *Gracilaria vermiculophylla*

En la determinación del pH óptimo se utilizaron 2 g de macroalga, de cada especie por separado, sometidas a una concentración de 20 mg de Hg(II) L⁻¹. Las soluciones con diferente pH (2, 4, 6, 8, y 10) se controlaron con HCl y NaOH.

La mayor capacidad de biosorción en *Gracilaria vermiculophylla* se observó a pH de 10 con valores de 13.8 ± 0.2 mg Hg(II) L⁻¹ y en *Caulerpa sertularioides* a pH de 8 con 13.6 ± 0.8 mg Hg(II) L⁻¹ (Tabla 7.5).

Resultados parecidos obtuvieron Zeroual et al. (2003), los cuales encontraron que la capacidad bioadsorbente del Hg en la macroalga *Ulva lactuca* aumentaba a medida que se incrementaba el pH, encontrando que los máximos valores de biosorción fueron de 27.24, 84.74 y 149.25 mg/g a un pH de 3.5, 5.5 y 7.0.

También, Carrasco-Valenzuela (2007) encontró que el Hg(II) es más fácilmente adsorbido a pH de 7.5 y 9 por las bacterias *Bacillus jeotgali* viable y a pH de 6, 7.5 y 9 en la bacteria no viable. Sin embargo señaló que de acuerdo a pruebas estadísticas la máxima capacidad de biosorción se ubicó a pH de 7.5.

Tabla 7.5. Biosorción de Hg(II) por macroalgas a diferentes valores de pH. Las letras muestran diferencias significativas entre los tratamientos (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 6, (d) pH 8, (e) pH 10 de acuerdo con la prueba de Tukey HDS <0.05.

pH	<i>G. vermiculophylla</i> 20 mg Hg(II) L ⁻¹	<i>C. sertularioides</i> 20 mg Hg(II) L ⁻¹
2	3.4 ± 2 ^{bcde}	0.8 ± 1 ^{bcde}
4	6 ± 3 ^{acde}	8.6 ± 0.4 ^{acde}
6	12.4 ± 0.4 ^{ab}	12.4 ± 0.8 ^{ab}
8	13 ± 1.2 ^{abe}	13.6 ± 0.8 ^{ab}
10	13.8 ± 0.2 ^{abd}	11 ± 0.2 ^{ab}

De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo observar que existió una relación directa entre la capacidad de biosorción y el pH. Se observó que la biosorción fue menor cuando el pH presentaba una tendencia ácida y mayor cuando la tendencia era básica. En los experimentos realizados con *Caulerpa sertularioides* y de acuerdo a la comparación de medias de Tukey (P<0.05), se observó un incremento significativo conforme el pH de los experimentos aumentó de 2 a 4 y de 4 a 6. A partir del pH 6 no se obtuvieron adsorciones significativamente diferentes. Respecto a los bioensayos en los que se empleó *Gracilaria vermiculophylla*, se obtuvo un comportamiento similar al de *C. sertularioides* a

excepción del pH 10, el cual mostró una disminución significativa respecto al pH 8 (Tukey $P < 0.05$) (Tabla 7.5). También, se observó que el porcentaje mayor de biosorción del metal en solución fue menor al 70% para las dos macroalgas. Se observó un comportamiento muy similar entre la capacidad de biosorción de las dos especies de macroalgas (Fig. 7.3).

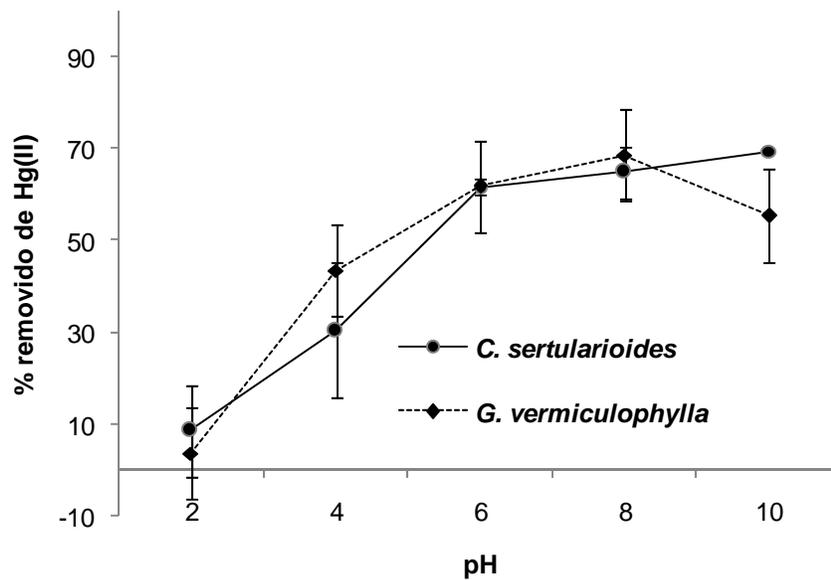


Figura 7.3. Porcentaje de remoción de Hg(II) por las macroalgas *C. sertularioides* y *G. vermiculophylla*, a diferente pH (2, 4, 6, 8, 10) a temperatura ambiente y a una concentración de 20 mg Hg(II) g⁻¹.

7.5. Efectos de la temperatura en la capacidad de biosorción de Hg (II) por *Caulerpa sertularioides* y *Gracilaria vermiculophylla*

La temperatura óptima para el proceso de biosorción se estableció de acuerdo a los experimentos realizados en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*, las cuales fueron sometidas a tres diferentes condiciones de

temperatura (15, 25 y 35°C) y a una concentración constante de 20 mg de Hg(II) L⁻¹ ajustada a un pH de 8.

Al realizar el análisis de los resultados obtenidos se observó con claridad que existe una tendencia de mayor biosorción a 25°C (Fig. 7.4); sin embargo, al realizar las pruebas estadísticas se encontró que no existieron diferencias significativas (Tukey $P > 0.05$) en la biosorción para ninguna de las dos especies de macroalgas al variar la temperatura. Debido a lo anterior, los resultados arrojados representan una gran ventaja para utilizar estas especies como material bioadsorbente porque estas pueden ser utilizadas en cualquier latitud que presente los rangos de temperatura a los cuales estuvieron sometidas. Carrasco-Valenzuela (2007), en un estudio realizado con bacterias *Bacillus jeotgali* U3, utilizando concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg Hg(II) g⁻¹ encontró que a temperaturas de 25 y 35°C se presentó una mayor capacidad de absorción de Hg (II) en comparación con los resultados obtenidos a temperaturas de 15 y 45°C; sin embargo al realizar la prueba de Dunn a las capacidades máximas de adsorción (Q_{max}), encontró que no existió una diferencia significativa entre las Q_{max} para las diferentes temperaturas y comentó que el proceso de biosorción no es operado usualmente a alta temperatura porque se incrementa el costo de producción (Wang, 2002); es por eso que el proceso de biosorción puede ser realizado a temperatura de 25°C.

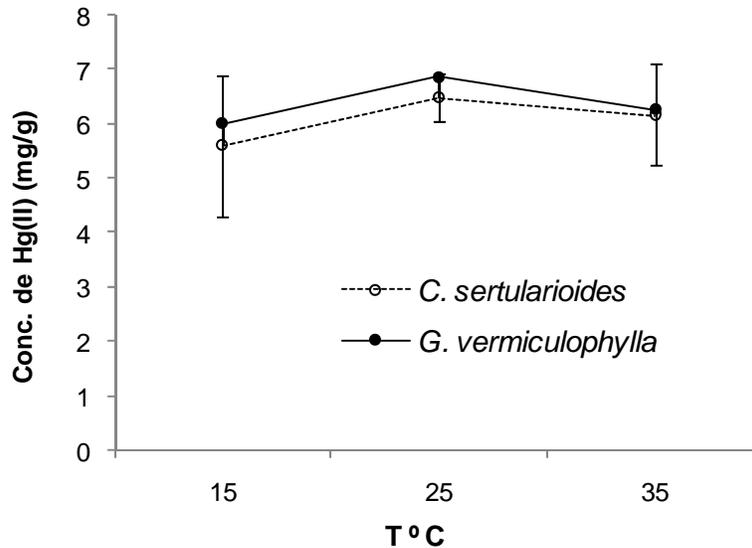


Figura 7.4. Capacidad de biosorción de Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* por efecto de la temperatura.

7.6. Cinética química de la biosorción de Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*

Al efectuar el experimento para determinar la cinética en cada una de las especies de macroalgas, se observó que al momento de entrar en contacto la solución de Hg(II) con el material biosorbente se da un proceso inmediato de intercambio iónico en el cual *Gracilaria vermiculophylla* asimila el 70 % del metal en solución y *Caulerpa sertularioides* el 45% (Fig. 7.5).

Se determinó que en los primeros 60 minutos de contacto entre las macroalgas y la concentración de 20 mg Hg(II) g⁻¹ se presentó una biosorción mayor al 80 % en las dos especies. De acuerdo a los resultados obtenidos este estudio, se realizó una comparación con otros trabajos similares; destacaron los estudios realizados por Sheng et al. (2004) en donde utilizaron *Sargassum* sp., *Padina* sp., *Ulva* sp., y

Gracilaria sp. para remover Cu, Cd, Cr, Pb y Zn. Estos autores reportaron que el 90% de los metales en solución fueron adsorbidos en 60 min. También Lodeiro et al. (2005) mencionan que al entrar en contacto una solución de cadmio con cinco diferentes especies de algas pardas a través del proceso de biosorción se retira el 90% del metal en una hora. Respecto a *Gracilaria vermiculophylla*, el porcentaje mayor de asimilación se observó desde los primeros minutos hasta llegar a las cuatro horas, a partir de ese momento se observó un proceso de desadsorción. Al realizarse los análisis estadísticos entre las diferentes horas de exposición, se obtuvo que el tiempo que mostró más diferencias significativas (Tukey $P < 0.05$) en comparación con el resto fue a las cuatro horas, con esto se determinó que el tiempo de contacto óptimo para la biosorción ocurre en dicho periodo.

Para *Caulerpa sertularioides* se encontró que más de la mitad de la biosorción total se presentó en la primera hora, también se observó una pequeña desadsorción a la hora y media que no fue significativa, después continuó lentamente la biosorción hasta las ocho horas. Posterior a ese tiempo se presentó de nuevo una desadsorción debido a la saturación en los sitios de intercambio protonico. De acuerdo a las pruebas estadísticas realizadas (Tukey $P < 0.05$), se determinó que el tiempo de contacto óptimo donde se presentaron los máximos valores de biosorción fue a las cuatro horas, en las dos especies de macroalgas.

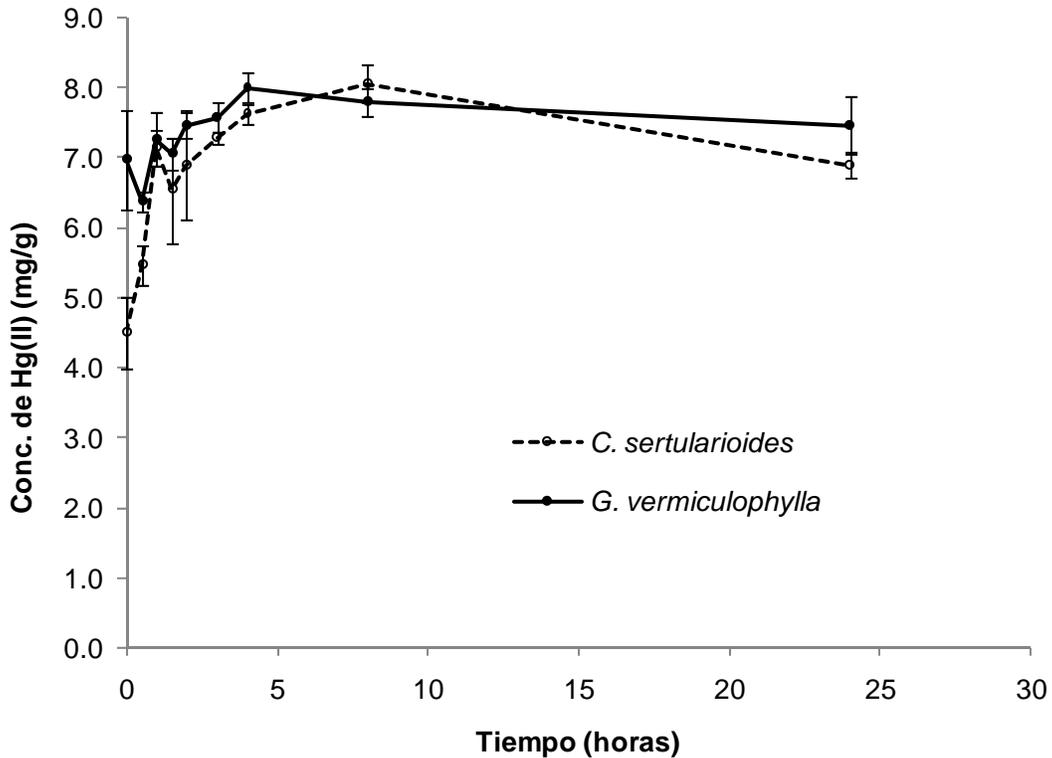


Figura 7.5. Cinética de biosorción de Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.

7.7. Capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga

El comportamiento de la biosorción de Hg(II) para *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* mostró que conforme aumentó la concentración del elemento, las macroalgas mostraron mayor capacidad de asimilación (Tabla 7.6).

De acuerdo a la prueba de Tukey ($P < 0.05$), existieron diferencias significativas de biosorción de Hg(II) entre las cinco concentraciones a las que fueron sometidas las macroalgas. En *Caulerpa sertularioides* se observó una mayor capacidad de biosorción de Hg(II) en comparación con *Gracilaria vermiculophylla*.

Carrasco-Valenzuela (2007) mencionó que el incremento en la capacidad de biosorción de Hg(II) en las bacterias *Bacillus geotgali* puede ser atribuido a una

alta probabilidad de interacción entre los iones metálicos y el biosorbente al aumentar la concentración del metal en solución.

Tabla 7.6. Capacidad de biosorción de Hg(II) por cada especie de macroalga en diferentes concentraciones.

Estación	Especie	Concentración inicial mg/l				
		20	40	60	80	100
		biosorción mg/g				
Lluvias (16 de noviembre de 2007)						
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	6.86 ± 0.44	13.86 ± 0.55	15.52 ± 2.32	22.86 ± 0.7	27.35 ± 1.09
E2	<i>G. vermiculophylla</i>	9.21 ± 0.12	16.16 ± 0.37	20.61 ± 0.23	29.44 ± 1.02	34.87 ± 1.7
E2	<i>G. v./cistocarpus</i>	10.16 ± 0.05	16.45 ± 0.28	23.91 ± 0.63	31.46 ± 0.87	35.78 ± 0.97
E2	<i>C. sertularioides</i>	10.31 ± 0.04	18.45 ± 0.1	26.33 ± 0.48	37.41 ± 0.89	44.16 ± 0.32
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	9.52 ± 0.14	15.49 ± 0.81	20.73 ± 0.11	30.5 ± 1.42	36 ± 0.46
E5	<i>C. sertularioides</i>	9.49 ± 0.13	16.8 ± 0.15	24.32 ± 0.4	33.72 ± 0.28	37.76 ± 0.12
Secas frías (19 de febrero de 2008)						
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	7.7 ± 0.73	14.65 ± 0.95	17.98 ± 0.53	24.27 ± 2.95	30.57 ± 0.69
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	7.56 ± 0.11	15.54 ± 0.27	18.99 ± 0.37	27.97 ± 2.02	30.67 ± 2.03
E5	<i>C. sertularioides</i>	9.82 ± 0.08	16.35 ± 0.09	23.68 ± 0.3	33.39 ± 0.22	37.3 ± 0.13

7.7.1. Comparación espacial y temporal de la biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla*

Para el muestreo de lluvias se observó que entre la capacidad de biosorción de los especímenes de *G. vermiculophylla* de la estación dos y la estación tres no hubo diferencias significativas ($P < 0.05$); sin embargo, las macroalgas de esta especie encontradas en la estación uno mostraron menor capacidad de biosorción en comparación con el resto de las estaciones, debido a su historia de contenido de metales con altas concentraciones (Fe y Mg), que compiten por las áreas superficiales de adsorción. En relación con el muestreo efectuado durante la

época de secas frías, las macroalgas encontradas en estación uno y estación tres de la especie *G. vermiculophylla* presentaron un comportamiento similar del proceso de biosorción y de acuerdo a Tukey ($P < 0.05$) no existieron diferencias significativas (Fig. 7.6). Por otro lado, se observó que las macroalgas de las estaciones uno y tres presentaron una mayor capacidad de biosorción en la época de lluvias en comparación con la épocas de secas frías.

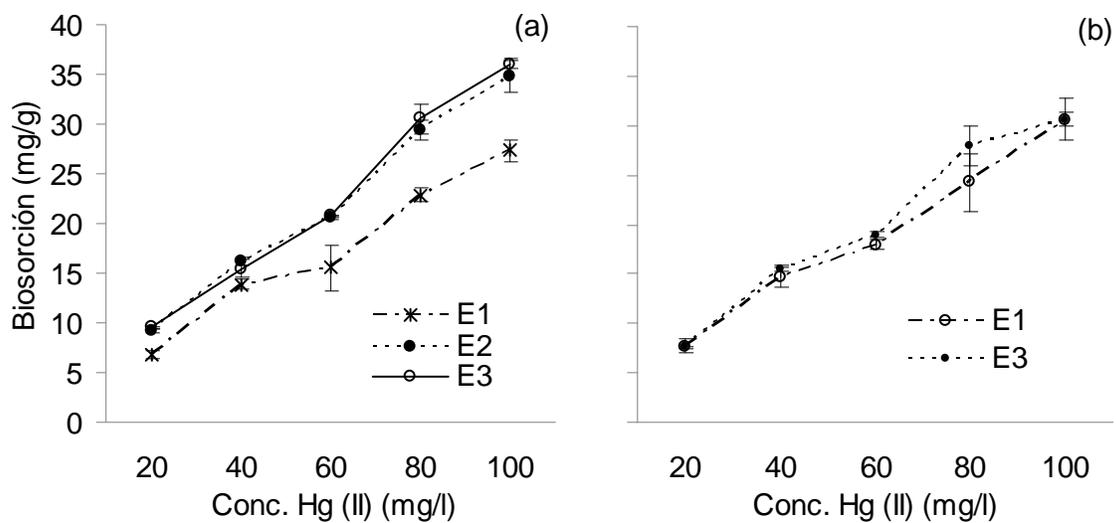


Figura 7.6. Comparación espacial entre las estaciones de muestreo de la biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla* durante las temporadas de lluvias (a) y secas frías(b).

La biosorción en *Gracilaria vermiculophylla* de la estación uno fue muy similar para las concentraciones de 20 a 80 mg/l en las dos épocas de muestreo; sin embargo, para la concentración de 100 mg/l la macroalga de la época de lluvias, mostró una mayor capacidad de biosorción (Tukey $P > 0.05$) en comparación con *G.*

vermiculophylla de la época de secas frías. En la estación tres se observó el mismo patrón de biosorción encontrado en la estación uno; sin embargo, en la concentración de 100 mg/l la macroalga del segundo muestreo fue la que mostró una mayor capacidad de biosorción (Tukey $P > 0.05$) en comparación con la del primero (Fig. 7.7).

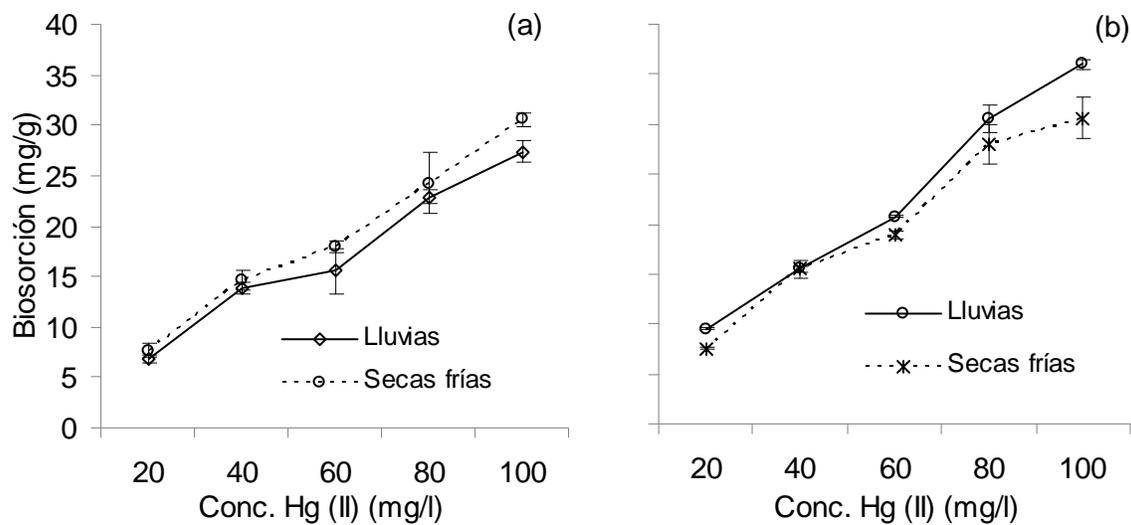


Figura 7.7. Comparación temporal de la biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla* de la estación uno (a) y la estación tres (b).

7.7.2 Comparación espacial y temporal de la biosorción de Hg(II) en *C. sertularioides*

De acuerdo a la biosorción observada en *Caulerpa sertularioides* en la época de lluvias, la macroalga de la estación dos (La Virgen) mostró tener mayor capacidad

de biosorción (Tukey, $P > 0.05$) que la macroalga de la estación cinco (Boca de Yameto), en las concentraciones de 80 y 100 Hg(II) mg/l (Fig. 7.8).

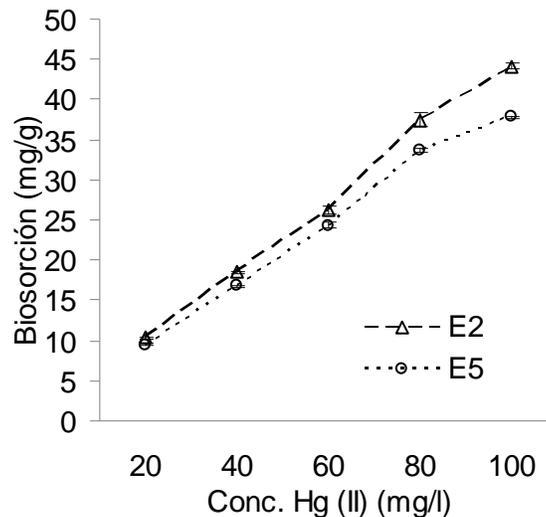


Figura 7.8. Comparación espacial de la biosorción de Hg(II) en *C. sertularioides* durante la temporada de lluvias.

Caulerpa sertularioides presentó una capacidad de biosorción similar en las dos épocas de muestreo, en donde la macroalga correspondiente a la época de lluvias mostró una ligera mayor capacidad de biosorción que la encontrada en secas frías; sin embargo, estadísticamente (Tukey, $P < 0.05$) no muestran diferencias significativas (Fig. 7.9).

Al realizar una comparación entre las tres macroalgas encontradas en la E2, se observa a detalle que *Caulerpa sertularioides* presentó una mayor capacidad de biosorción en comparación con los ejemplares de *Gracilaria*. También se observó que entre los diferentes estadios de *Gracilaria* solo se presentaron pequeñas

diferencias en las concentraciones de 60 y 80 mg/l, aunque sólo estadísticamente las presentó la concentración de 60 mg/l (Fig. 7.10).

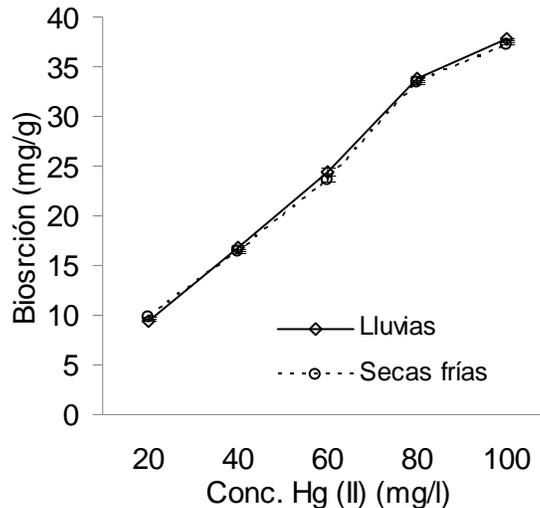


Figura 7.9. Comparación temporal de la biosorción de Hg(II) en *Caulerpa sertularioides* de la estación cinco.

7.8. Evaluación de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) para cada especie en condiciones óptimas

De acuerdo al modelo de Langmuir, la máxima capacidad de biosorción de Hg(II) en condiciones óptimas de temperatura y pH fue superior en *Caulerpa sertularioides* (64.73 ± 4.46 , mg g^{-1}) que en *Gracilaria vermiculophylla* (52.18 ± 4.01 , mg g^{-1}) (Tabla 7.7).

En el proceso de biosorción, las propiedades físico-químicas, el pH y las características de las algas, tienen gran impacto en la remoción de los metales en solución (Rao et al., 2005; Lesmana et al., 2009). Los datos experimentales

obtenidos para la biosorción de Hg(II) se ajustaron tanto al modelo de Langmuir (r: 0.807 – 0.977) como al de Freundlich (r: 0.888 – 0.989) (Tabla 7.7).

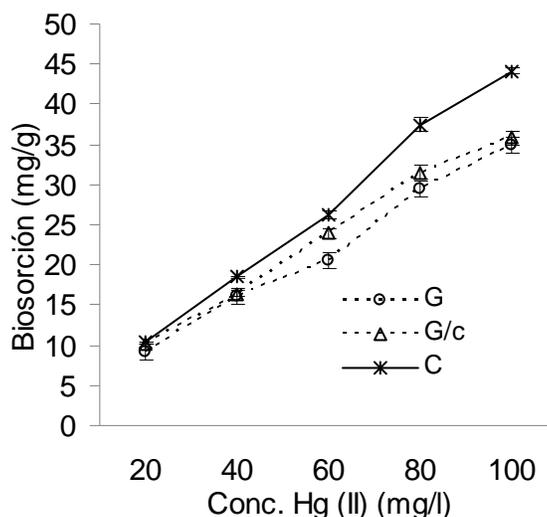


Figura 7.10. Análisis comparativo de biosorción de Hg(II) entre las macroalgas de la E2 (La Virgen) durante el muestreo de lluvias. Donde *Gracilaria v.* (G), *Gracilaria v.* con cistocarpos (G/c) y *Caulerpa s.* (C).

7.8.1. Análisis espacial y temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla*

Las macroalgas de la época de lluvias localizadas en las estaciones dos y tres mostraron un comportamiento similar en la capacidad máxima de biosorción de Hg(II); sin embargo, *G. vermiculophylla* de la estación uno mostró una menor capacidad, lo que se relacionó con el contenido de metales presentes en su tejido, debido a su historia de exposición y al sitio del cual provienen. Se observó una mayor concentración de Cu, Mn y Pb en la macroalga de la estación uno en

Tabla 7.7. Comparación entre los modelos de Freundlich y Langmuir aplicados en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.

Estación	Especie	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max} mg g ⁻¹	K_d	r	$1/n$	K_f	r
Lluvias (16 de noviembre de 2007)							
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	31.43 ± 5.99	16.25	0.936	0.47	3.91	0.946
E2	<i>G. vermiculophylla</i>	47.18 ± 2.71	14.52	0.899	0.59	4.63	0.939
E2	<i>G. v./cistocarpos</i>	44.47 ± 1.14	7.67	0.975	0.43	8.37	0.989
E2	<i>C. sertularioides</i>	60.91 ± 9.86	5.44	0.888	0.57	10.83	0.953
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	52.18 ± 4.01	16.92	0.807	0.53	5.48	0.941
E5	<i>C. sertularioides</i>	64.73 ± 4.46	15.3	0.977	0.64	5.35	0.989
Secas frías (19 de febrero de 2008)							
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	47.47 ± 10.44	29.01	0.814	0.59	3.16	0.911
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	47.22 ± 4.81	24.1	0.858	0.58	3.89	0.888
E5	<i>C. sertularioides</i>	57.19 ± 1.89	12.89	0.949	0.57	6.25	0.989

comparación con el resto de las estaciones, lo cual indicó que la macroalga contenía una mayor saturación de metales, esto pudo provocar una menor capacidad en el proceso de biosorción (Fig. 7.11). Al realizar una comparación entre la estación uno y la estación tres sobre la capacidad máxima de biosorción de *G. vermiculophylla* para el periodo de secas frías, se encontró que no existieron diferencias significativas sobre la capacidad de remoción de Hg(II). Al comparar la remoción de Hg(II) entre las especies de *G. vermiculophylla* de la estación uno encontradas en dos épocas climáticas, se observó que la macroalga de la época de lluvias presentó una mayor capacidad de biosorción.

La máxima biosorción de Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* en la E1 de secas frías, mostró una mayor capacidad de biosorción en comparación con la época de lluvias. Para la estación tres la biosorción no mostró diferencias significativas entre los muestreos (Fig. 7.13).

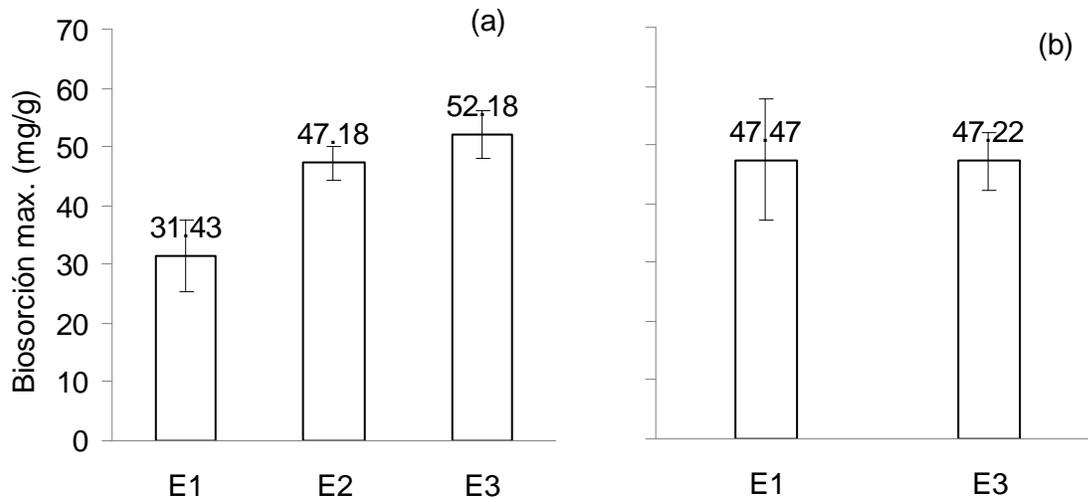


Figura 7.11. Análisis temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla* durante las temporadas de lluvias (a) y secas frías(b).

7.8.2. Análisis espacial y temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en *C. sertularioides*

Para *Caulerpa sertularioides* no se muestra una diferencia significativa entre la estación dos y la estación cinco de la época de lluvias. Respecto a la época de secas frías, no fue posible hacer una comparación espacial debido a que esta especie solo estuvo presente en la E5 (Fig. 7.12).

La macroalga *Caulerpa sertularioides* recolectada en la estación cinco durante la época de lluvias mostró una capacidad de biosorción de Hg(II) significativa

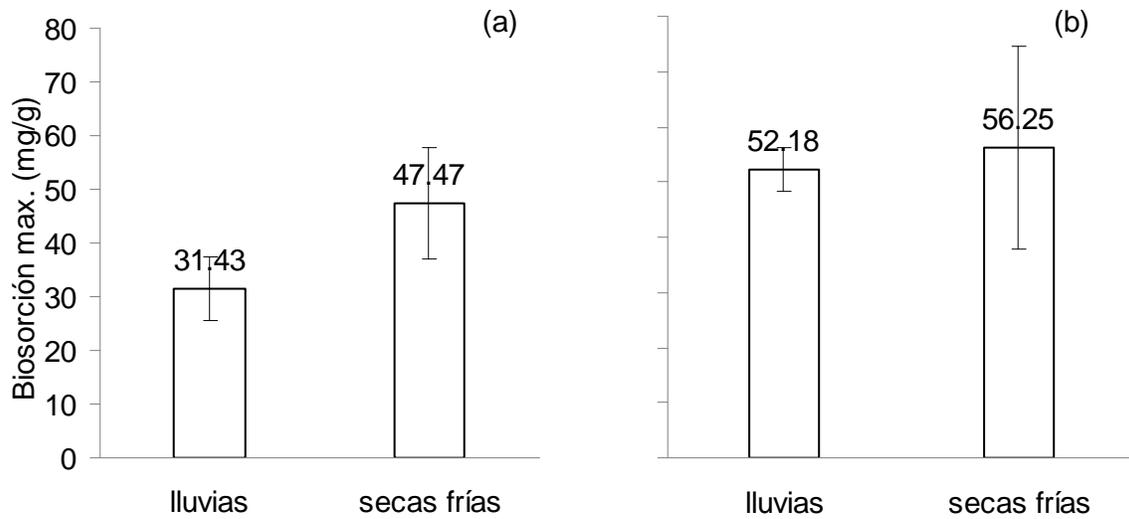


Figura 7.12. Variación de la capacidad máxima biosorción de Hg(II) en *G. vermiculophylla* en la estación uno (a) y tres (b) en dos épocas climáticas.

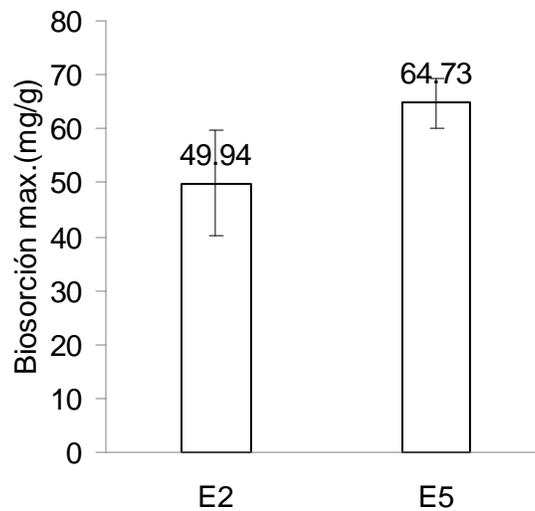


Figura 7.13. Análisis espacial de la capacidad máxima biosorción de Hg(II) en *C. sertularioides* durante la época de lluvias.

($P < 0.05$) mayor en comparación con lo obtenido en la macroalga correspondiente a la época de secas frías. La baja capacidad de biosorción encontrada en la macroalga en la temporada de secas frías, podría ser atribuida parcialmente a su historia de contenido de metales encontrados en su tejido. También podría ser explicada a través de las características físicas observadas en *C. sertularioides* durante el segundo muestreo en el cual, el tamaño pequeño, el color, la baja abundancia y la presencia de organismos epifitos indican que la planta está finalizando su ciclo de vida; lo cual ocurrió de manera opuesta en el primer muestreo (Fig. 7.14). De acuerdo a lo descrito con anterioridad, es posible que las poblaciones de estas macroalgas se encuentren en males estado o degradadas y por ello no tengan un desempeño eficiente en el proceso de biosorción. Pavasant et al. (2006), realizó un estudio de biosorción con la macroalga marina seca

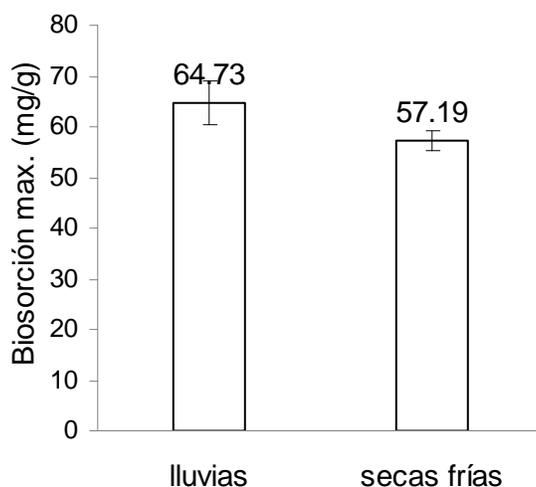


Figura 7.14. Variación temporal de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) en *C. sertularioides* de la estación cinco.

Caulerpa lentillifera y basándose en los resultados de FTIR, describe que los posibles grupos funcionales: ácidos carboxílicos, aminas, amidas, sulfonil y grupos sulfonato participan activamente en la biosorción de metales.

7.8.3. Análisis comparativo de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) entre macroalgas de la E2 (La Virgen) en dos épocas climáticas

Entre las tres poblaciones de macroalgas (*G. vermiculophylla*, *G. vermiculophylla*/cistocarpos, *C. sertularioides*) encontradas en la estación de la temporada de lluvias no se observaron diferencias significativas (Fig. 7.15), aunque cada una presenta diferentes rasgos y una historia de contenido de metales diferente.

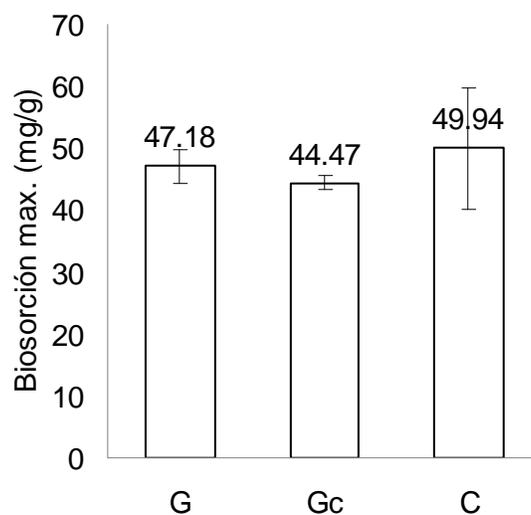


Figura 7.15. Análisis comparativo de la capacidad máxima de biosorción de Hg(II) entre las macroalgas de la E2 (La Virgen) durante la temporada de lluvias. Donde *Gracilaria v.* (G), *Gracilaria v.* con cistocarpos (Gc) y *Caulerpa s.* (C).

7.9. Biosorción de Hg(II) en diferentes organismos

Existen varios trabajos enfocados en la biosorción de mercurio utilizando organismos, entre los que se encuentran las macroalgas. Desafortunadamente, no se puede hacer una comparación directamente debido a las diferencias entre las condiciones experimentales (concentración inicial, pH, temperatura, especies de organismos, etc.) que se utilizan durante el proceso. En la Tabla 7.8 se muestra el resultado de varios trabajos de biosorción de Hg(II) donde se puede observar que los hongos son los organismos que parecen tener una mayor capacidad de biosorción y los que menos, las bacterias. De las macroalgas citadas en la Tabla 7.8, *Cystoseira baccata* presentó la biosorción mas alta y las especies utilizadas en este estudio presentaron las adsorciones más bajas. Es importante mencionar que la biosorción reportada en algunas especies de macroalgas no depende tanto de su capacidad de biosorción si no de la concentración inicial a la que son sometidas.

7.10. Capacidad de biosorción por *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* con una solución polimetálica (Hg, Cd y Pb)

En los experimentos realizados en la solución polimetálica (misma concentración molar de Cd, Pb y Hg) se observó que la secuencia general de la biosorción para las dos especies de macroalgas fue Cd >Pb>Hg.

Gracilaria vermiculophylla con cistocarpos mostró la mayor capacidad de biosorción para Cd 0.077 mmol g⁻¹ y Pb 0.046 mmol g⁻¹; mientras que *Caulerpa sertularioides* mostró más afinidad en la biosorción de Hg 0.035 mmol g⁻¹.

Tabla 7.8. Comparación de la biosorción de Hg(II) en diferentes organismos.

Organismos biosorbentes	Biosorción q_{max} mg g ⁻¹	pH Óptimo	Referencia
Bacterias			
<i>Rhizopus arrhizus</i> y <i>E. coli</i>	71 y 17.6	nd	Özer et al. (1997)
<i>Bacillus jeotgali</i>	7.94	4.5–6	Green (2005)
<i>Bacillus jeotgali</i> viable	117	7.5	Carrasco (2007)
<i>Bacillus jeotgali</i> no viable	52.8		
Liquen			
<i>Xanthoparmelia conspersa</i>	82.8	nd	Tuzen et al. (2009)
Hongos			
<i>Pleurotus sapidus</i>	207.89	6	Yalcinkaya et al. (2002)
<i>Funalia trogii</i>	403.2	6	Yakup et al. (2002)
<i>Phanerochate chrysosporium</i>	83.1	6	Saglam et al. (2002)
<i>P. chrysosporium</i> no viable	102.15	6	
Plantas terrestres			
<i>Ricinus communis</i>	37.2	5.5	Shaban et al. (2007)
<i>Psidium guajava</i>	3.364	9	Lohani et al. (2008)
<i>Carica papaya</i>	155.6	6.5	Basha et al. (2009)
Planta acuática			
<i>Potamogeton natans</i>	180	9-10	Leacher y Smith (2002)
Macroalgas			
<i>Ulva lactuca</i>	149.25	7	Zeroual et al. (2003)
<i>Cystoseira baccata</i>	178	4.5	Herrero et al. (2005)
	329	6	
<i>Gracilaria vermiculophylla</i>	56.25	8	Este estudio
<i>Caulerpa sertularioides</i>	64.73	8	Este estudio

Tabla 7.9. Estudio comparativo de la capacidad de biosorción de Hg, Cd y Pb por *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.

Estación	Especie	Cd mmol/g		Hg mmol/g		Pb mmol/g	
		1	2	1	2	1	2
E1	<i>G. vermiculophylla</i>	0.061 ± 0.001	0.064 ± 0.010	0.011 ± 0.003	0.021 ± 0.005	0.033 ± 0.001	0.042 ± 0.006
E2	<i>G. vermiculophylla</i>	0.061 ± 0.001		0.013 ± 0.002		0.035 ± 0.001	
E2	<i>G. v. /cistocarpos</i>	0.077 ± 0.001		0.032 ± 0.002		0.046 ± 0.000	
E2	<i>C. sertularioides</i>	0.057 ± 0.001		0.035 ± 0.002		0.045 ± 0.000	
E3	<i>G. vermiculophylla</i>	0.061 ± 0.001	0.064 ± 0.019	0.019 ± 0.002	0.022 ± 0.010	0.036 ± 0.000	0.036 ± 0.010
E5	<i>C. sertularioides</i>	0.051 ± 0.001	0.051 ± 0.028	0.025 ± 0.00	0.026 ± 0.015	0.029 ± 0.000	0.029 ± 0.015

1 = Lluvias (16 de Nov. 2007), 2 = Secas frías (19 de Feb. de 2008).

8. CONCLUSIONES

- 1) De 9 especies de macroalgas encontradas en los dos periodos de muestreo, en la parte sur de Santa María-La Reforma, *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* fueron las más abundantes, mejor adaptadas y más representativas del sistema por lo que se eligieron para llevar a cabo los experimentos de biosorción.
- 2) El contenido de metales analizados en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides* mostró un comportamiento homogéneo en la secuencia de concentración (Fe>Mn>Cu>Pb>Cd>Hg) para todas las estaciones y épocas de muestreo.
- 3) El pH óptimo fue de 8 para la biosorción del Hg(II) en *Gracilaria vermiculophylla* y *Caulerpa sertularioides*.
- 4) No existieron diferencias significativas entre los experimentos de biosorción realizados a diferentes temperaturas (15, 25 y 35 °C), lo cual resulta ventajoso por los bajos costos que se requieren para llevar a cabo este proceso a diferentes latitudes, al no tener que calentar o enfriar las soluciones.
- 5) Los sitios superficiales de adsorción presentes en las macroalgas, fueron significativamente mayor en *C. sertularioides* que en *G. vermiculophylla* y *G. vermiculophylla* con cistocarpos.

- 6) La cinética de biosorción óptima (equilibrio) observada en las dos especies de macroalgas se alcanzó a las cuatro horas de contacto, tal como se observó en la literatura para estudios similares.
- 7) Los datos experimentales obtenidos para la biosorción de Hg(II) se ajustaron tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich; aunque fueron ligeramente mejor ajustados al modelo de Langmuir.
- 8) De acuerdo con el método de Langmuir, la máxima capacidad de biosorción en condiciones óptimas de temperatura y pH fue mayor en *Caulerpa sertularioides* ($64.7 \pm 4.5 \text{ mg g}^{-1}$) que en *Gracilaria vermiculophylla* ($52.2 \pm 4.0 \text{ mg g}^{-1}$).
- 9) En la solución polimetálica, la secuencia de biosorción para las dos especies de macroalgas fue $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg}$. *Gracilaria vermiculophylla* con cistocarpos mostró la mayor capacidad de biosorción para Cd ($0.077 \text{ mmol g}^{-1}$) y Pb ($0.046 \text{ } \mu\text{g/g}$) mientras que *Caulerpa sertularioides* mostro más afinidad por la biosorción de Hg ($0.035 \text{ mmol g}^{-1}$).
- 10) Con base a los resultados obtenidos en los experimentos de biosorción en condiciones óptimas se concluye que *Caulerpa sertularioides* posee una mayor capacidad como biosorbente que *Gracilaria vermiculophylla*.

11) Las macroalgas utilizadas en este estudio pueden utilizarse como un material eficiente para remediar zonas acuáticas contaminadas por mercurio debido a su alta capacidad de biosorción. *G. vermiculophylla* puede llegar a remover hasta 52 kg Hg(II) por cada tonelada de alga empleada y *C. sertularioides* hasta 64.7 kg Hg(II).

9. LITERATURA CITADA

- Abbott, I. A., 1983. Some species of *Gracilaria* (Rhodophyta) from California. *Taxon*. 32 (4): 561-564.
- Abbott, I. A., Hollenberg, G. J., 1976. Marine algae of California. Stanford, California: Stanford University 827 p.
- Aguila-Ramírez, R. N., Casas, M. V., Cruz A. M. B., Nuñez L. R. A., 2000. Variación estacional de la ficoflora en la laguna Ojo de Liebre B .C. S., México. *Hidrobiológica* 10 (2): 147-160.
- Al-Shwafi, N. A., Rushdi, A. I. 2008. Heavy metal concentrations in marine green, brown, and red seaweeds from coastal waters of Yemen, the Gulf of Aden. *Environmental Geology* 55: 653-660.
- Amado Filho, G. M., Andrade, L. R., Karez, C. S., Farina, M., Pfeiffer, W. C. 1999. Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environmental Research* 48 (3): 213-224.
- Atkinson, B. W., Bux, F., Kassan, H. C., 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*. 24: 129-135.
- Basha, S., Murthy, Z. V. P., Jha, B., 2009. Sorption of Hg(II) onto *Carica papaya*: Experimental studies and design of batch sorber. *Chemical Engineering Journal* 147: 226–234.
- Boening, D. W., 2002. Ecological effects y transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1355.
- Braune, J. A., Muir, D., DeMarch, B., Gamberg M., Poole K., 1999. Spatial and temporal trends of contaminants in Canadian Artic freshwater and terrestrial

- ecosystems: a review. *The Science of the Total Environment* 230: 145-207.
- Canstein, H., Li, Y., Timmis, K. N., Deckwer, W. D., Wagner-Döbler, 1999. Removal of mercury from chloralkali electrolysis wastewater by a mercury-resistant *Pseudomonas putida* strain. *Applied and Environmental Microbiology* 6: 2442-2445.
- Cañizares, V. O., 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 42:131-143.
- Carrasco-Valenzuela A. C., 2007. Efecto de los factores ambientales en la absorción y adsorción de Hg(II) por la bacteria *Bacillus jeotgali* cepa U3. ICyML. UNAM. Tesis. 51 pp.
- Catsiki, V. A., Panayotidis, P., 1993. Copper, chromium and nickel in tissues of the Mediterranean seagrasses *Posidonia oceanica* and *Cymodocea nodosa* (Potamogetonaceae) from Greek coastal areas. *Chemosphere* 26 (5): 963-978.
- Darley, W. M., 1987. *Biología de las algas. Enfoque fisiológico*, primera edición. México. Editorial Limusa. 223 pp.
- Dawson, E.Y. 1944. The Marine Algae of the Gulf of California. *Allan Hancock Pacific Expedition* 3(10): 189-453.
- Dawson, E. Y., 1949. Resultados preliminares de un reconocimiento de las algas marinas de la costa del pacífico de México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural* 9: 215-255.
- Dawson, E. Y., 1954. Marine red algae of Pacific Mexico. Part 2. Cryptonemiales (Cont.). *Allan Hancock Pacific Expeditions* 17(2): 241-397.

- Dawson, E. Y., 1959. Marine algae from the 1958 cruise of the Stella Polaris in the Gulf of California. Los Angeles County Museum Contributions in Science 27: 1-39.
- Dawson, E. Y., 1961b. Marine red algae of Pacific Mexico. Part. 4. Gigartinales. Pacific Naturalist 2(5): 91-341.
- Dawson, E. Y., 1962a. Marine red algae of Pacific Mexico. Part. 7. Ceramiales: Ceramiaceae, Delesseriaceae. Allan Hancock Pacific Expeditions 26 (1): 1-207.
- Dawson, E. Y., 1962b. Benthic marine exploration of Bahía de San Quintín Baja California. Marine and marsh vegetation. Pacific Naturalist 3: 275-280.
- Dawson, E. Y. 1963b. Marine red algae of Pacific Mexico VIII. Ceramiales, Dasyaceae, Rhodomelaceae. Nova Hedwigia 5: 437-476.
- Dreckmann, K. M., Gamboa Contreras J. A., 1998. Ficoflora marina bentónica actualizada del Golfo de Tehuantepec y algunos registros para Guatemala. P. 75-91. En: El Golfo de Tehuantepec: El ecosistema y sus recursos Tapia García, M. (Ed.). México: UAM-Iztapalapa, 238 p.
- Forsberg, A., Soderlund, S., Frank, A., Petersson, L.R., Pedersen, M. 1988. Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockholm. Environmental Pollution 49 (4): 245-263.
- Fourest E., Roux C. J., 1992. Heavy metal biosorption by fungal by mycelial by products: mechanisms and influence of pH. Applied Microbiology and Biotechnology 37: 399-403.
- Goldwater, L.J., 1972. Mercury: A history of Quicksilver. Baltimore, York Press. 318p.

- Green-Ruiz, C., Ruelas-Inzunza, J., Páez-Osuna, F. 2004. Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas Bay, east coast of the Gulf of California. *Environmental Geochemistry and Health* 27: 321-329.
- Green-Ruiz. 2005. Mercury (II) removal from aqueous solutions by nonviable *Bacillus* sp. From a tropical estuary. *Bioresource Technology* 97: 1907-1911.
- Haritonidis, S., Malea, P., 1995. Seasonal and local variation of Cr, Ni and Co concentrations in *Ulva rigida* C. Agardh and *Enteromorpha linza* (Linnaeus) from Thermaikos Gulf, Greece. *Environmental Pollution* 89: 319-327.
- Hernández-Tovalin O. A., 2007. Composición y variación estacional de las macroalgas en las lagunas costeras de Sinaloa México. Facultad de Ciencias del Mar. UAS. Tesis de Licenciatura 105 pp.
- Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarinô T., Sastre de Vicente M. E. 2005. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 39: 3199–3210.
- Huerta Múzquiz, L. y C. Mendoza González. 1985. Algas marinas de la parte sur de la Bahía de la Paz, Baja California Sur. *Phytologia* 59(1): 35-57.
- Hutchins, S. R., Davidson, M. S., Brierley, J.A., Brierley, C. L., 1986. Microorganisms in reclamation of metals. *Annual Review of Microbiology* 40: 311-336.
- Jara-Marini, M. E., 2008. Fraccionamiento y transferencia de metales pesados desde los reservorios abióticos a la trama trófica en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. ICyML. UNAM. Tesis 378 p.
- Klimmek, S., Stan, H. J., Wilke, A., Bunke, G., Buchholz, R., 2001. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae.

Environment Science Technology 35: 4283–4288.

Kratochvil, D., Volesky B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metal.

Trends in Biotechnology 16(7): 291-300.

Lankford, R. R., 1977. Coastal Lagoons of Mexico. Their Origin and Classification.

182- 215. En: Estuarine Process. Wiley, M.(Ed.). New York: Academic Press, 428 p.

Leacher C., Smith R.W. 2002. Sorption of Hg(II) by *Potamogeton natans* dead biomass. Minerals Engineering 15:187-191.

Leal, M. C. F., Vasconcelos, M. T., Sousa-Pinto, I., Cabral, J. P. S., 1997.

Biomonitoring with benthic macroalgae and direct assay of heavy metals in seawater of the Oporto coast (northwest Portugal). Mycological Research 101 (3): 257-265.

Lee, M., Tebo, B., 1998. Surface Charge Properties of and Cu(II) Adsorption by

Spores of the Marine *Bacillus* sp. strain SG-1. Applied and Environmental Microbiology 64(3): 1123-1129.

Lesmana Sisca O., Febriana Novie, Soetaredjo Felycia E., Sunarso Jaka, Ismadji

Suryadi, 2009. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. Biochemical Engineering Journal 44:19–41.

Lignell, A., Roomans, G. M. Pedersen, M., 1982. Localization of adsorbed

cadmium in *Fucus vesiculosus* L. by X-ray microanalysis. *Z. Pflanzenphysiol.* 105: 103–109.

Liu, S., Suflita, J. M., 1993. Ecology and evolution of microbial populations for

bioremediation. Trends Biotechnology 11(8):344-352.

- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96 1796–1803.
- Lohani Minaxi B., Singh Amarika, Rupainwar D. C., Dhar D. N. 2008. Studies on efficiency of guava (*Psidium guajava*) bark as bioadsorbente for removal of Hg(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 159: 626–629.
- Longoria-Espinoza, F. R. 2004. Variación estacional en la concentración de metales pesados en algas de la bahía de Navachiste, Sinaloa. Tesis de Maestría. CIIDIR-Sinaloa, IPN. 59 pp.
- Malea, P., Haritonidis, S., 1999. Metal content in *Enteromorpha linza* (Linnaeus) in Thermaikos Gulf (Greece). *Hydrobiologia* 394, 103-112.
- Malea, P., Haritonidis, S., Stratis, I. 1994. Bioaccumulation of metals by Rhodophyta species at Antikyra Gulf (Greece) near an aluminium factory. *Botanica Marina* 37 (6): 505-514.
- Marhaba T.F. 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. 97: 2321–2329.
- Mendoza-González, C. y L. E. Mateo Cid. 1998. Avance de un estudio sobre las macroalgas marinas de Guerrero y Oaxaca, México. *Ciencia y Mar* 1998 (enero-abril): 15-29.
- Morel, F. M., Kraepiel, A. M., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioacumulacion of mercury. *Annual review of Ecology and systematic* 29: 543-566.
- Núñez L. R. A., Casas M. V., 1998. Seasonal variation of seaweed biomasa in San

- Ignacio Lagoon, B. C. S., México. *Botánica Marina* 41: 421-426.
- Ochoa Izaguirre, M. J. 1999. Composición y distribución de macroalgas en el sistema lagunar de Urías (Mazatlán, Sinaloa, México): variación estacional de la biomasa en relación con la disponibilidad de nutrientes y algunos factores ambientales. Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM.
- Ochoa-Izaguirre, J., Carballo Cenizo J. L. y Páez Osuna F., 2002. Qualitative changes in macroalgal assemblages under two contrasting climatic conditions in a subtropical estuary. *Botánica Marina* 45: 130-138.
- Ochoa-Izaguirre, M. J., Aguilar Rosas, L. E., Aguilar Rosas R., 2007. Catálogo de macroalgas de las lagunas costeras de Sinaloa, México. ICMYL-UNAM, Unidad. Académica. Mazatlán. 117p.
- Orduña-Rojas J., Longoria-Espinoza R. M. 2006. Metal content in *Ulva lactuca* (Linnaeus) from Navachiste Bay (southeast Gulf of California) Sinaloa, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77: 574-580.
- Özer A., Ekiz H. I., Özer D., Kutsal T., Çağlar A. 1997. A staged purification process to remove heavy metal ions from wastewater using *Rhizopus arrhizus* *Process Biochemistry* 32: 319-326.
- Pacheco- Ruíz y Aguilar Rosas L., 1984. Distribución estacional de Rhodophyta en el noroeste de Baja California. *Ciencias Marinas* 10(3): 67-80.
- Páez-Osuna, F., Ochoa Izaguirre, M. J., Bojorquez Leyva, H., Michel Reynoso, I.L. 2000. Macroalgae as biomonitors of heavy metal availability in coastal lagoons from the Subtropical Pacific of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64: 846-851.

- Páez-Osuna, F., Ramírez Reséndiz, G., Ruiz Fernández, A. C, Soto Jiménez, M. F., 2007. La Contaminación por Nitrógeno y Fósforo en Sinaloa: Flujos, Fuentes, Efectos y Opciones de Manejo. Serie Lagunas Costeras. Páez-Osuna, F, F. (Ed.). UNAM, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, México. 304 p.
- Passow, H., Rothstein, A., Clarkson, T. W., 1961. The general pharmacology of heavy metals. *Pharmacological Reviews* 13:185-224.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F. 2006. Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97: 2321–2329.
- Phillips, D. J. H., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments a review. *Environmental pollution Bulletin* 13: 281-317.
- Piñon-Gimate, A., Serviere Zaragoza, E., Ochoa Izaguirre, M. J., Páez Osuna. F. 2008. Species composition and seasonal changes in macroalgal blooms in lagoons along the southeastern Gulf of California. *Botanica Marina*. 51(2): 112-123.
- Pümpel T. y Schinner F., 1997. Metal biosorption: a structured data space *Research in Microbiology* 148 (6): 515-517.
- Rae Ian B., Gibb Stuart W., Lu Shuguang. (2009). Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. *Journal of Hazardous Materials* 164: 1601–1604.
- Rainbow, P. S., Phillips D. J. H., (1993). Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine pollution Bulletin*, 26: 593-601.

- Rao P. S., Kalyani S., Reddy K. V. N. S., Krishnaiah A., 2005. Comparison of biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by sphaeroplea algae and acid treated sphaeroplea algae. *Separation Science Technology* 40: 3149–3165.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L., Muñoz, J. A., 2007. Comparative study of biosorption of heavy. metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98: 3344–3353.
- Ruelas-Inzunza J., Páez-Osuna, F. 2006. Trace Metal Concentrations in Different Primary Producers from Altata-Ensenada del Pabellón and Guaymas Bay (Gulf of California). *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology* 76:327–333.
- Saglam A., Yalcinkaya Y., Denizli A., Arica M. Y., Genc O., Bektas S. 2002. Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Microchemical Journal* 71: 73-81.
- Setchell, W., Gardner N., 1920. The marine Algae of the Pacific Coast of North America. Part. II Chlorophyceae, University California Publications in Botany 8 (2): 139- 374.
- Setchell, W., Gardner., N., 1924. Expedition of the California Academy of Sciences to the Gulf of California in 1921. The marine algae Proceedings of the California Academy of Sciences ser. 4(12): 695-949.
- Shaban, W., Al, Rmalli, Abdella, A., Dahmani, Mohamed, M., Abuein, Amar, A., Gleza., 2007. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). *Journal of Hazardous Materials* 152 : 955–959.

- Sheng, P., Ting, Y., Cheng, J., Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* 275: 131-141.
- Sigg, L., Stumm, W., 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface. *Colloids and Surfaces* 2 (2), pp. 101-117.
- Taylor, W. R., 1939. Algae collected on the Presidential Cruise of 1938. *Smithsonian Miscellaneous Collections* 98: 1-18.
- Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., Soylak, M., 2009. Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen(*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3):263-70.
- Valdman, E, Leites, S., 2000. Biosorption of Cu, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering* 22: 171-173.
- Vieira, R. H. S. F., Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to Pollution. *International Microbiology* 3 (1): 17–24.
- Volesky, B., 1990. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. En: *Biosorption of Heavy Metals*. B. Volesky (ed.). CRC Press. 7-43 pp.
- Wang J. L., 2002. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry* 37: 847–850
- Yakup Arıca M., Bayramo lu Gülay, Yılmaz Meltem, Bekta Sema, Genç Ömer. 2002. Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized

wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 109: 191-199

Yalçinkaya Y., Arica M.Y., Soysal L., Denizli A., Genç Ö., Bektaş S., 2002.

Cadmium and Mercury Uptake by Immobilized *Pleurotus sapidus*. *Turkish Journal of Chemistry* 26: 441-452.

Yinghui, L., Cao, Q., Fang, L., Ji, Ch., 2009. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *Journal of Hazardous Materials* 163: 931–938.

Zamora-Arroyo, F., Egido-Villareal, J., Albar-Reynoso, M. P., Villalba-Loera, A., Rodríguez, G., 2000. Programa piloto de monitoreo ecológico de Bahía Santa María La Reforma. Centro de conservación para el aprovechamiento de los recursos naturales (CECARENA). Conservación Internacional México (CIMEX), Universidad Autónoma de Sinaloa, documento inédito.

Zeroual Y., Moutaouakkil A., Zohra, D., Talbi M., Ung, Chung, P., Lee K., Blaghen M., 2003. Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology* 90: 349-351.

Zinkus, G. A., Byers, W. D., Doerr, W. W., 1998. Identify appropriate water reclamation technologies. *Chemical Engineering Progress* 94(5):19-31.