

ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE METALES TRAZA DE UNA ESPECIE ALGA, MEDIANTE VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Cristián Sagredo M

Cristian.sagredo@hotmail.com

Sergio Hernández H

hernande@ucsc.cl

Carlos Herrera C

cherrera@ucsc.cl

Carlos Franco O.

cfranco@ucsc.cl

Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la Santísima Concepción
Casilla 297, Concepción

1. Introducción

Las algas han adquirido una gran popularidad desde hace bastante tiempo por sus numerosos usos, ya sea en la alimentación o como materia prima para la obtención de los productos que se utilizan como aditivos en la industria de cosméticos y alimentaria.

Una de las algas de importancia comercial es el cochayuyo, cuyo nombre científico es *Durvillaea antarctica* que pertenece a la familia de las Phaeophytas o algas pardas, esta especie se cosecha para el consumo humano y para exportarla como materia prima para la producción de alginatos (Hoffmann y Santelices 1997). Esta especie de alga como todas las otras, bioconcentran iones metálicos mediante dos procesos físico-químicos (Garnham et. al, 1992). El primer proceso es rápido y reversible que involucra la adsorción del ión metálico sobre la superficie externa de la pared celular formando complejos con ligandos como grupos carboxílicos, fosforílicos y aromáticos presentes en la pared celular. El segundo proceso es mas lento y es regulado por el metabolismo celular, donde los metales se almacenan en el citoplasma en vacuolas ricas en polifenoles. Como producto de esta bioacumulación de iones metálicos por parte de las algas, pueden alcanzar contenidos de elementos traza en varios ordenes de magnitud mayores con respecto al agua de mar (Campos 2004). Esta situación es preocupante debido a que los metales bioacumulados en los tejidos del algas, pueden ser transferidos a otros niveles tróficos, incluido el hombre.

Una de las técnicas que se utilizan para el análisis cuantitativo de metales traza es la voltametría de redisolución anódica, sin embargo esta técnica electroanalítica también se puede utilizar con fines cualitativos, debido a que en el rango de potencial establecido en el análisis, se puede obtener una visión analítica simultánea del contenido de iones metálicos presentes (Burriel et. al. 1992., Skoog et. al, 2001). La voltametría de redisolución anódica consta de tres etapas básicas: La primera es la preconcentración, aquí los iones de interés presentes en la solución, se reducen según $M^{2+} + Hg + 2e^- \rightleftharpoons M^0(Hg)$ y el metal formado se deposita en la superficie de una microgota suspendida de mercurio. La segunda etapa es la de redisolución, aquí los elementos metálicos depositados en la superficie de la gota, se oxidan pasando nuevamente a la disolución según: $M^0(Hg) \rightleftharpoons M^{2+} + Hg + 2e^-$ y en la ventana de potencial del barrido anódico, aparece señales voltamétricas que son características para cada metal y corresponden al potencial de media onda ($E_{1/2}$) de cada uno de ellos, finalmente en la tercera etapa se registran las curvas de corriente potencial, tanto para los estándares como la muestra problema (Pingarron y Sánchez 2002). De acuerdo al potencial en que aparece cada señal voltamétrica, se puede inferir la presencia o ausencia de cada metal en la muestra. En el presente trabajo se determina cualitativa y

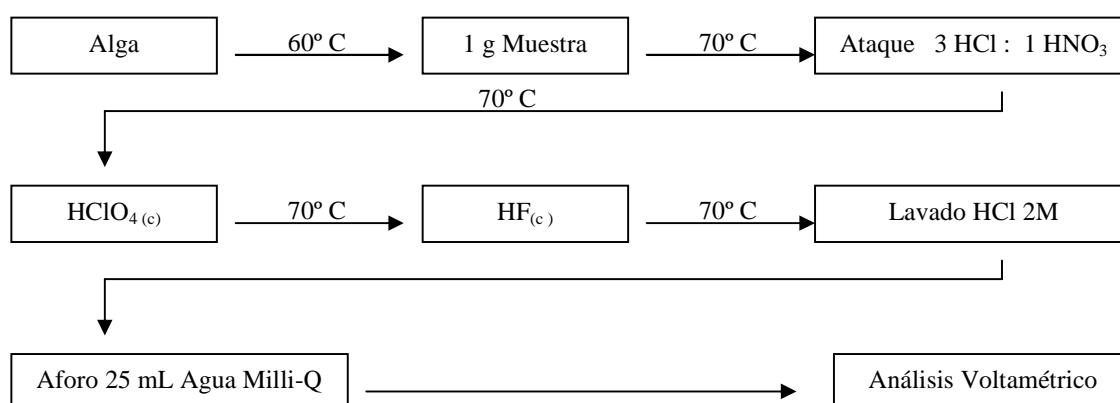
cuantitativamente el contenido de metales traza (i.e. Zn, Cd, Pb y Cu), presentes en una muestra de alga *Durvillaea antarctica*, utilizando la voltimetría de redisolución anódica como técnica analítica.

2. Materiales y Métodos

Las muestras del alga *Durvillaea antarctica*, fueron colectadas manualmente mediante buceo en período de invierno, en la zona de caleta Lebu, VIII Región, Chile. Posteriormente se aplicó un programa de ataque y se determinaron las concentraciones de los cuatro metales por voltimetría de redisolución anódica en un polarógrafo MDE 150 acoplado a un analizador polarográfico PAR, modelo POL 150. La celda electrolítica consta de tres electrodos: de trabajo: con gota suspendida de mercurio, de referencia Ag/AgCl y Pt como electrodo auxiliar.

3. Procedimiento

Las muestras de alga fueron lavadas con agua de mar filtrada 0,45 μm y luego con agua desionizada, posteriormente se secaron a 60 °C en estufa, trituradas, digeridas de acuerdo al programa de ataque representado en el siguiente esquema:



Se realizó el análisis en triplicado y a cada disolución de las muestras obtenidas se adicionaron en la celda 5000 μL de agua Milli-Q, 25 μL de HCl 2 M como electrolito soporte, 100 μL de disolución muestra. La primera adición de estándares fue de 10 μL Cd, 20 μL Pb, 40 μL Cu y 40 μL Zn, la segunda adición de estándares fue 10 μL Cd, 20 μL Pb, 40 μL Cu y 40 μL Zn.

Se analizó la primera disolución muestra y a partir de ella se mejoraron los programas de análisis voltamétricos, hasta obtener las condiciones polarográficas definitivas que fueron las siguientes : tiempo de electrólisis 300 s, tiempo de purga de N₂ 30 s, rango de potencial -1100 mv a +50 mv ,electrolito soporte HCl 2M.

4. Resultados y Discusión

Para determinar la presencia o ausencia de los metales considerados en este estudio, se compararon los potenciales de media onda de cada metal ($E_{1/2}$) reportados en la literatura,

con los obtenidos experimentalmente a partir del voltamograma de los estándares. Considerando las condiciones voltamétricas establecidas en este trabajo, los potenciales de media onda obtenidos para cada metal son bastante coincidentes con los reportados por Vassos y Ewing 1987 y se muestran en el voltamperograma de la figura 1, de esta manera se identificó la presencia de cada metal en la muestra de alga .

A partir del voltamperograma de la figura 2 se midió las alturas de las señales voltamétricas para cada metal y se determinó las concentraciones de cada uno de ellos. Para ello se consideraron los siguientes aspectos: diferencias de altura entre los estándares y la muestra, el factor de dilución de la muestra en la celda, la masa de la muestra de alga seca para el análisis y el volumen final de aforo; los valores promedio de concentración y desviación estándar obtenidos para cada metal se muestran en la tabla 1. Comparando los valores de concentración de cada metal en estudio con los estipulados en la Norma Chilena para metales en algas marinas comestibles, se observó que cinc, plomo y cobre están bajo los valores de la Norma Chilena, sin embargo el cadmio sobrepasó la norma (i.e, $\text{Cd} = 1 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$, y el valor encontrado en la *Durvillaea antarctica* es $2,12 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$.

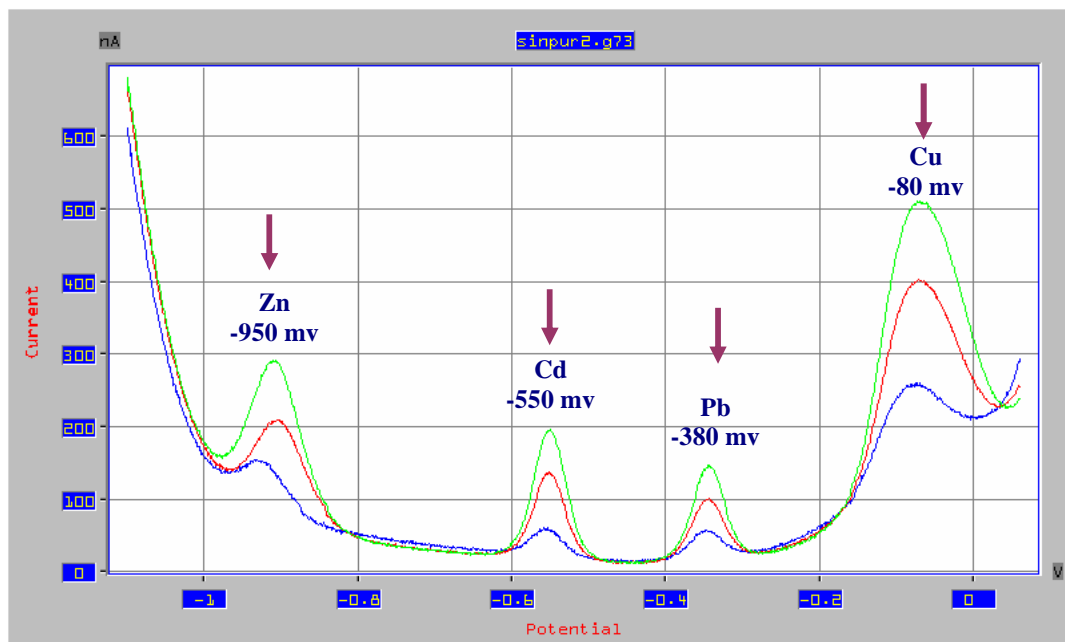


Figura 1. Voltamperograma de potenciales de media onda para cinc, cadmio, plomo y cobre estándares y muestra del alga *Durvillaea antarctica*.

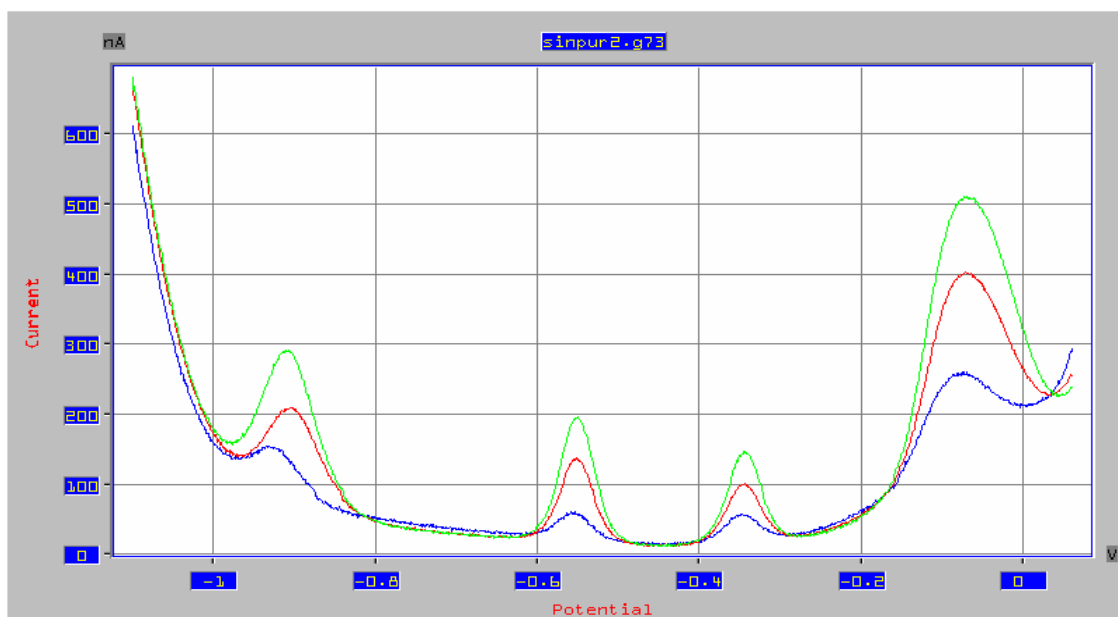


Figura 2. Voltamperograma de Zn, Cd, Pb y Cu del alga *Durvillaea antarctica*

METAL	Zn	Cd	Pb	Cu
$\mu\text{g x g}^{-1}$	$7,44 \pm 0,76$	$2,12 \pm 0,13$	$3,21 \pm 0,28$	$7,86 \pm 0,85$

Tabla1. Concentración de metales traza en el alga *Durvillaea antarctica*

5. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que:

El análisis cualitativo preliminar realizado a la muestra problema del alga marina en estudio, permitió inferir la presencia o ausencia de los metales considerados y además de mejorar las condiciones voltamétricas para la cuantificación final de cada metal presente en la muestra.

La *Durvillaea antarctica* es una alga comercial y de consumo alimentario, por lo tanto su ingesta debe ser controlada, debido a que sobrepasa los niveles de cadmio estipulados en la norma chilena.

6. Bibliografía

Hoffman, A., B. Santelices. (1987). Flora Marina de Chile Central. Ediciones Universidad Católica de Chile, pp.193-198.

Garnham, G.W., G.A.Codd., G.M. Gadd. (1992). Kinetic of uptake and intracellular location of cobalt, manganese and zinc in the estuarine green alga *Chlorella salina*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 37: 270-276.

Campos, H. (2004). Cu, Cd, Zn en aguas, sedimentos y organismos marinos en sectores costeros de la Provincia de Arica, Chile 1° Región. Revista Idesia Chile Vol 22 N°1: 7-19

Burriel, F., F.J. Arribas., S. Hernández.(1992). Química Analítica Cualitativa. Editorial Paraninfo, España, pp. 289-267.

Skoog, D. A. , F.J. Holler., T. Nieman (2001). Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw-Hill, España, pp.721-723.

Pingarron, J., P. Sanchez.(2003). Química Electroanalítica Fundamentos y Aplicaciones. Editorial Síntesis, España, pp.282-296.

Vassos, B., G. Ewing.(1987). Electroquímica Analítica, Editorial Limusa. México, pp.108-110.