

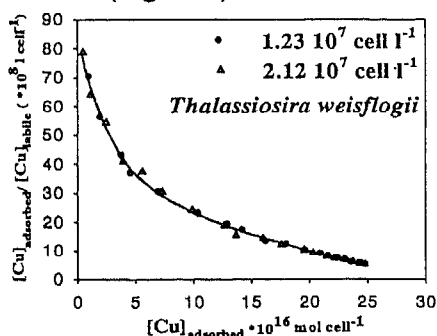
INTERACCIÓN DE COBRE Y PLOMO CON LOS LIGANDOS SUPERFICIALES Y DISUELTOS DE DIATOMEAS EN AGUA DE MAR

M. González Dávila, J.M. Santana Casiano y L.M. Laglera
Departamento de Química, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
35002 Las Palmas G.C. Las Palmas, España. Fax (34)928452922.
Mglez@cicci.ulpgc.es

Se presenta en esta comunicación, los resultados de la interacción del cobre y plomo sobre la superficie y los exudados de diatomeas en agua de mar y el efecto de propiedades fisicoquímicas en la extensión de dicha interacción. La complejación orgánica domina la especiación química de muchos metales traza disueltos en agua de mar regulando de esta manera su biodisponibilidad¹. Las algas poseen grandes áreas superficiales con sitios de alta afinidad sobre las que se pueden producir la interacción con cationes. Pero además, los exudados orgánicos producidos por estas algas pueden complejar a los metales, regulando su biodisponibilidad. Por lo tanto, ambos procesos se deben considerar en estudios del papel que ejercen los metales en el medio marino.

Se han caracterizado las propiedades ácido-base de los grupos superficiales de las diatomeas *P. tricornutum* y *T. weissflogii* en NaCl 0.7 m. Para cada alga se han determinado tres valores de pK_a : $pK_{a,1} = 3.8-4.0$ asociado a la presencia de grupos carboxílicos de aminoácidos, $pK_{a,2} = 6.7$, debido a la presencia de grupos amino primarios y $pK_{a,3} = 9.1$, a la presencia de tirosina o la presencia de grupos alfa-amino de proteínas en la pared celular.

La interacción de los metales traza tanto con los grupos superficiales de las algas como con los ligandos disueltos se ha descrito considerando un equilibrio complejo de formación con macromoléculas polifuncionales, caracterizado por la constante de equilibrio K_{ML} , que puede ser definida en términos de una constante condicional válida para cada pH y medio utilizado. En un medio de agua de mar, se observa claramente la presencia de grupos con diferente afinidad por el metal², que pueden ser descritos haciendo uso de un modelo de dos ligandos: ligandos de alta afinidad y ligandos de baja afinidad (Figura 1). Se ha desarrollado un nuevo método para calcular los cuatro



parámetros característicos y que utiliza el tratamiento de Scatchard para los ligandos de alta afinidad y el de Ruzic para los de baja afinidad². La capacidad adsorptiva y afinidad de ambas algas son bastante similares para ambos metales, aunque *T. weissflogii* posee más grupos funcionales. Los grupos de alta afinidad por el plomo, son responsables de la mayor parte de la adsorción del plomo en sistemas naturales.

Los estudios de pH muestran que en dos unidades de pH, entre 5 y 7, la adsorción pasa de ser despreciable al 100%, manteniéndose constante a pH superiores. Estos estudios muestran que los grupos funcionales que actúan en la adsorción y en la complejación son diferentes.

Los estudios de adsorción y complejación de un metal en presencia del otro, muestran la gran especificidad de los ligandos naturales. Sólo en el caso del cobre en presencia de 100 nM de plomo, se observa una reducción significativa en la adsorción y que es la superficie de *T. weissflogii*, la más específica, viéndose afectados principalmente los grupos de alta afinidad.

A las bajas concentraciones metálicas encontradas en los océanos, se hace importante estudiar con detenimiento, los ligandos que muestran una alta afinidad. Las características complejantes de las aguas superficiales y subsuperficiales sólo difieren en los ligandos de menor fuerza L_2 , con lo que aumenta la concentración de cobre libre. En un cultivo de *P. Tricornutum*, se observa que existe un continuo incremento de la fuerza complejante asociada a los ligandos de menor estabilidad en todos los medios estudiados. Este aumento es consecuencia de la exudación de ligandos de baja afinidad pero con características similares a las de los cultivos en agua superficial.

Los ligandos de alta afinidad presentan una fuerza complejante que también aumenta con los días de cultivo. Sin embargo, la concentración de estos ligandos en un cultivo de agua subsuperficial, disminuye como consecuencia de la fotodegradación de los mismos bajo la acción de la luz de las cámaras de cultivo. El aumento en la fuerza complejante resultante se explica como consecuencia de una fotooxidación selectiva o debido a la producción de grupos de muy alta afinidad. Este comportamiento particular nos lleva a afirmar que la naturaleza de los ligandos exudados de alta afinidad es función de las características de medio original de cultivo.

PARTE EXPERIMENTAL

Una descripción detallada de esta sección se puede encontrar en la bibliografía referenciada^{2,3}. Los metales fueron analizados tanto por voltametría de redisolución anódica y catódica en barrido diferencial (DPASV y DPCSV) con optimización del tiempo de deposición, alturas de pulso, velocidades de barrido, al objeto de obtener la máxima sensibilidad. El catecol se utilizó como agente quelatante para la determinación catódica de cobre.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W.G. Sunda. "Trace metal interactions with marine phytoplankton". *Biol. Oceanogr.*, **6** (1990) 411.
2. M. González-Dávila, J.M. Santana Casiano, J. Pérez Peña, F.J. Millero. "Binding of Cu(II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater". *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 289
3. L.M. Laglera. "Interacción de Cu(II) y Pb(II) con ligandos orgánicos fitoplanctónicos en agua de mar". Tesis Doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 1999.