



**FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE**

**TRABAJO FIN DE GRADO
ECOTOXICOLOGÍA DEL CADMIO, RIESGO
PARA LA SALUD POR LA UTILIZACIÓN DE
SUELOS RICOS EN CADMIO**

Autor: Javier Ortiz Sánchez

Tutor: Miguel Ángel Casermeiro Martínez

Convocatoria: Junio 2017

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	1
2.1 CARACTERÍSTICAS DEL CADMIO.....	1
2.2 HISTORIA Y ANTECEDENTES	2
2.3 USOS DEL CADMIO	3
3. OBJETIVOS	3
4. MATERIAL Y MÉTODOS.....	3
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	4
5.1 FUENTES DE EMISIÓN DEL CADMIO.....	4
5.1.1 FUENTES NATURALES	4
5.1.2 FUENTES ANTROPOGÉNICAS	5
5.2 COMPORTAMIENTO DEL CADMIO EN EL MEDIO	5
5.2.1 CADMIO EN LA ATMÓSFERA	6
5.2.2 CADMIO EN EL SUELO.....	6
5.2.3 CADMIO EN EL AGUA	8
5.3 PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUAS CONTAMINADOS CON CADMIO	9
5.4 EJEMPLOS DE PROCESOS DE BIORREMEDIACIÓN APLICADOS A MEDIOS CONTAMINADOS POR CADMIO	11
5.4.1 QUELACIÓN: Por microorganismos bacterianos: <i>Pseudomonas aeuriginosa</i>	11
5.4.2 BIOLIXIVIACIÓN: Por hongos: <i>Aspergillus</i> , <i>Fusarium</i> , <i>Curvalaria</i> y <i>Penicilium</i>	12
5.4.3 BIOSORCIÓN: Por algas: <i>Ascophyllum nodosum</i>	13
5.4.4 FITORREMEDIACIÓN: Por plantas vasculares: <i>Amaranthus hybridus</i>	15
5.4.5 COMPARATIVA DE LOS PROCESOS: Ventajas e inconvenientes.....	16
6. CONCLUSIÓN	17
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17

1. RESUMEN

El Cadmio se trata de un metal perteneciente a los metales de transición, el cual, debido a sus características químicas y su facilidad de absorción y movilidad, permite que éste pueda encontrarse en diferentes medios de manera estable, pudiendo ocasionar fenómenos de contaminación y generarse un problema de la salud de pública. El incremento de la concentración de este metal lo debemos tanto a su origen y producción natural, como a procesos tales como la minería y la actividad industrial, suponiendo un problema actual para las personas y generando una preocupación a nivel ambiental. Para ello, se estudia el desarrollo de diferentes técnicas que permitan reducir la ecotoxicidad que genera el metal contaminante a través del aprovechamiento del potencial biológico de determinados grupos de microorganismos, consiguiendo una disminución de su biodisponibilidad y reduciendo su concentración en los diferentes medios.

2. INTRODUCCIÓN

Nos referimos al Cadmio como un metal del grupo de los elementos de transición, que en ocasiones produce procesos de contaminación de suelos y aguas; esta contaminación puede permitir el paso a las cadenas tróficas generando una alteración de la salud, tanto para la personas que trabajan de manera directa en las principales fuentes de emisión, como para las personas que se ven afectadas indirectamente por el uso de dichos recursos contaminados. (Martínez Flores, 2013).

2.1 CARACTERÍSTICAS DEL CADMIO

El Cadmio tiene un número atómico de 48, siendo su símbolo Cd. Se trata de un metal de color blanco ligeramente azulado, y que es poco abundante, pero que radica en uno de los metales más tóxicos presentes en la naturaleza. Presenta una masa atómica 112.40 g/mol y una densidad relativa de 8.65 a 20°C; su punto de fusión es de 320.9 °C y su punto de ebullición de 765 °C, presenta dos estados de oxidación, +1 y +2, siendo +2 el más común, ya que el estado de oxidación +1 es muy inestable. No se encuentra en la naturaleza en estado libre sino que se asocia por afinidad química a otros metales como el Zinc, el Plomo o el Cobre o a elementos como el Oxígeno (óxido de cadmio), el Cloro (cloruro de cadmio) o el sulfuro (sulfato o sulfuro de cadmio) siendo este el único mineral del Cadmio. (Minaya, 2014).

2.2 HISTORIA Y ANTECEDENTES

El Cadmio se descubrió en Alemania entre los años 1817 y 1819, atribuyéndose a Friedrich Stromeyer quien lo encontró en impurezas de carbonato de Zinc. Estas impurezas procedían de una actividad industrial en una fábrica de Schonebeck que fueron analizadas y donde se observaron, tras su disolución con ácidos, que daba lugar a un metal desconocido al que se le atribuyó el nombre de cadmio. Primeramente fue el dueño de la fábrica, Hermann, el que publicó el descubrimiento de este nuevo metal, sin saber que Stromeyer ya había realizado anteriormente dicho descubrimiento. (Sáez & Palacios, 1895).

El Cadmio se trata de uno de los mayores agentes tóxicos asociado a la contaminación ambiental e industrial, esta característica se debe a que produce efectos adversos para el hombre y el medio ambiente, puede sufrir bioacumulación, tiene persistencia en el medio ambiente y puede transportarse a grandes distancias a través del viento y del agua. Además debido a que este se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio; se forma durante el proceso óxido de cadmio, compuesto que presenta elevada toxicidad. (Ramírez, 2002).

Uno de los desastres que ha tenido lugar por una producción excesiva del metal, corresponde a Toyama (Japón) producido por una explotación intensiva de una mina debido a la demanda de materias primas durante la Primera Guerra Mundial, lo que provocó la contaminación, principalmente por cadmio, de la cuenca del río Jinzu, iniciándose en 1910 y extendiéndose hasta 1950 determinando el origen de la enfermedad conocida como Itai-Itai. El agua de dicho río era utilizada para el regadío de arrozales que suponían una fuente de alimentación para la población, además de utilizar el río como recurso para suministro de agua potable, higiene y pesca, dando lugar a una enfermedad desarrollada en los agricultores y pescadores que usaban el agua, así como también en el resto de la población que se abastecía de los recursos. Lo que en un principio constituyó una enfermedad atribuida a un origen regional o bacteriano, se determinó con el tiempo que esta era producida por la acumulación del metal pesado, recibiendo el nombre de Itai-Itai, cuyas manifestaciones en la población, principalmente mujeres mayores de 50 años, eran osteomalacia y osteoporosis que se manifestaban en forma de huesos débiles y quebradizos, además de tos, anemia, insuficiencia renal, que podía derivar a la muerte. Por ello, ésta es considerada una de las principales enfermedades ocurridas en Japón como consecuencia de una contaminación. (Repetto Jiménez & Repetto Khun, 2010).

2.3 USOS DEL CADMIO

Los principales usos y aplicaciones de este metal son:

- Dado que se trata de un metal muy resistente a la corrosión, se utiliza el Cadmio para la electrodeposición de otros metales, como son el hierro y el acero. Muchas de las piezas que forman los aviones u otros vehículos de motor, son protegidos con cadmio para evitarlo la corrosión. (Cespón Romero, 2008).
- También, se utiliza como estabilizadores térmicos de plásticos y en ciertas aleaciones de cobre, aluminio y plata, esto se realiza para evitar la degradación de estos materiales por las altas temperaturas. (Botello, 2005).
- El cadmio puede estar presente en forma de sal como son el cloruro de cadmio o el sulfuro de cadmio; una de las más importantes es el estearato de cadmio que se utiliza como estabilizador térmico en los plásticos de PVC. También el sulfuro de cadmio o el sulfoseleniuro de cadmio se utilizan como pigmento en pinturas, esmaltes, plásticos, textiles, vidrios, tintas de impresión, caucho, lacas, etc.; además el sulfuro de cadmio se utiliza también en células solares y fotográficas. (Cespón Romero, 2008).
- Otra de las aplicaciones, que explica la presencia de cadmio en los cigarrillos de consumo poblacional, es el empleo de la sal del cloruro de cadmio como fungicida sobre las plantas de tabaco. (Cespón Romero, 2008).

3. OBJETIVOS

Los objetivos del trabajo consisten en determinar la ecotoxicología del Cadmio a través del conocimiento de las fuentes de emisión de éste y su comportamiento en el medio ambiente, con el fin de informar acerca de determinadas técnicas que permiten la remediación tras contaminación del metal en diferentes medios, comprobando el potencial que tiene la biorremediación en la actualidad y como solución a dicha contaminación, empleando el potencial biológico de determinados grupos de microorganismos.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

Para conseguir la información relativa a la revisión bibliográfica del tema elegido, he empleado bases de datos como Web Of Science, Pubmed, Scielo, BUCea y diversas webs científicas encontradas en google académico sobre ecotoxicología y su relación con el Cadmio. Además se ha recogido información de diferentes libros y artículos de revista validados y publicados, así como diferentes tesis doctorales. También, se ha recurrido para contrastar y

obtener datos informativos, las páginas web de determinados organismos oficiales como el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR), la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Vamos a evaluar el potencial tóxico del Cadmio a través de su presencia en diferentes medios en el ambiente, conociendo las fuentes de emisión de las que proviene y valorando el impacto ambiental que supone una contaminación por este metal, proponiendo determinados procesos efectivos de descontaminación para reducir su biodisponibilidad.

5.1 FUENTES DE EMISIÓN DEL CADMIO

El Cadmio se encuentra distribuido por toda la corteza terrestre en una concentración de 0,15 a 0,2 mg K⁻¹. Este no se encuentra en estado puro sino que suele aparecer asociado a otros minerales como el plomo, el zinc o el cobre, siendo el tratamiento de estos materiales una de las principales fuentes de emisión. En todo el mundo se produce una cantidad de 17.244 toneladas de este metal anualmente. (Galvão *et al*, 1987).

Casi todos los organismos presentan una cantidad pequeña de cadmio en su organismo, siendo desconocidos los efectos fisiológicos de este. (Galvão *et al*, 1987).

Hacemos una diferencia entre la contaminación natural de Cadmio en el medio ambiente, siendo las concentraciones de este de manera natural muy bajas, y siendo prácticamente inocuo para la salud de las personas. Su importancia radica en la contaminación que se produce a nivel industrial debido a su amplia utilización. (Galvão *et al*, 1987).

5.1.1 FUENTES NATURALES

De forma natural, grandes cantidades de Cadmio son liberadas al ambiente, este procede principalmente de la descomposición de rocas, como principal fuente de contaminación de aguas de ríos, de incendios forestales y erupciones volcánicas, que se dirigen principalmente a la atmósfera. (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, 2007).

Otra fuente importante de emisión de Cadmio es la producción de fertilizantes fosfatados artificiales, en los que parte del Cadmio se acumulará en el suelo, y otra parte se verterá a las aguas superficiales. La contaminación del sistema acuático supone el principal problema a la que se debe la contaminación que afecta a los eslabones de la cadena alimenticia, siendo asimilado por los animales y pasando a través de la cadena trófica al hombre. (Badillo, 1985).

5.1.2 FUENTES ANTROPOGÉNICAS

La principal característica del Cadmio que supone dicha fuente de emisión es la volatilidad del metal, permitiendo la liberación de éste tras realizarse los procesos de cocción y desulfuración del zinc. (Badillo, 1985).

Una de las actividades que supone una fuente de emisión de Cadmio es la minería, dicha actividad aporta concentraciones elevadas de este metal y de otros minerales, suponiendo un problema en la salud, no solo de las personas que trabajan en la mina, sino de las personas que se encuentran en las inmediaciones de esta. Otra actividad a destacar en la emisión de Cadmio de origen antropogénico es la industria, ya sea en forma de materia prima o cuando es utilizado para sus diferentes usos, generando grandes cantidades de este metal, produciendo la contaminación generalizada de distintos medios como el suelo, el agua, el aire, y llegando a la cadena trófica a través de elementos como los alimentos siendo ésta la fuente de contaminación más importante para los individuos de la población general no ocupacionalmente expuestos. (Galvão *et al*, 1987).

5.2 COMPORTAMIENTO DEL CADMIO EN EL MEDIO

El Cadmio, el cual carece de función biológica, pero que una de sus principales características es que puede bioacumularse en diferentes ecosistemas tanto acuáticos como terrestres, y a través de éstos permite su entrada en la cadena trófica y llegar a los seres vivos, donde tiene efectos perjudiciales en los órganos donde se acumula, como son el riñón e hígado de organismos vertebrados, y también en invertebrados, puede acumularse en una gran variedad de plantas y algas. (UNEP, 2010).

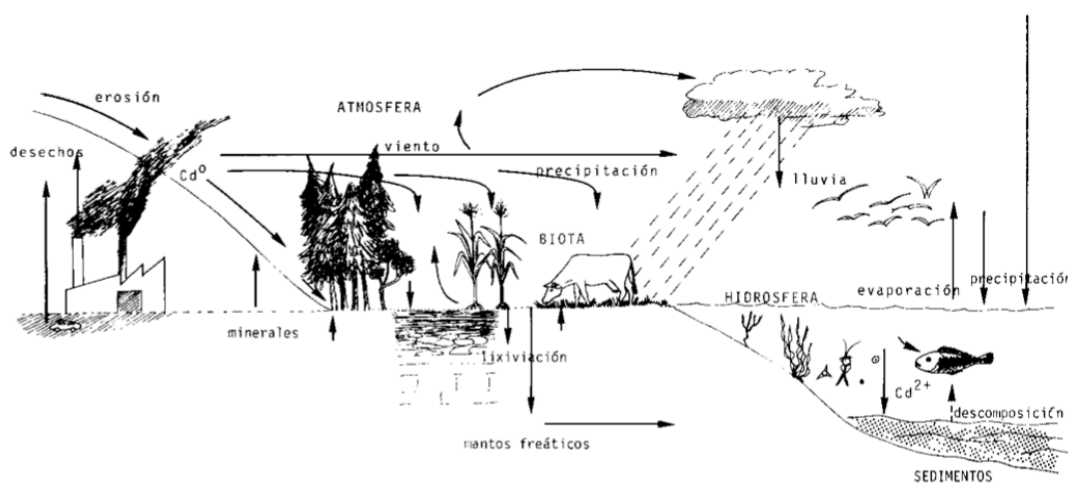


Figura 1. Cadmio en el ambiente. (Badillo, 1985)

5.2.1 CADMIO EN LA ATMÓSFERA

La presencia del Cadmio en la atmósfera permite su detección y determinación una vez este precipita; así es capaz de precipitar tanto en zonas rurales, como urbanas, sin haber limitación en cuanto a espacio geográfico se trata, ya que se ha encontrado cadmio en las zonas con nieve y glaciares del Himalaya, así como las zonas del Ártico y del Antártico, presentando estas concentraciones elevadas de Cadmio procedentes de la deposición de la atmósfera. (Cullen & Maldonado, 2013).

Este se deposita en forma de polvo y el transporte a los diferentes medios ambientales se lleva a cabo a través del aire, depositándose en la tierra donde es absorbido o retenido por las partículas del suelo. Esta deposición se realiza a través de una vía seca o por una vía húmeda por medio de la humedad del ambiente o de la lluvia. La deposición por vía húmeda supone un 80-90% de la deposición del cadmio sobre la atmósfera; consiste en que las pequeñas partículas y los aerosoles de cadmio que se encuentran en el medio puede sufrir una solubilización producida por la lluvia o por el vapor de agua. Este cadmio que se encuentra disuelto presenta una mayor toxicidad debido a la elevada movilidad que presenta, pudiendo ser asimilado por plantas o producir contaminación tanto de las aguas superficiales como las subterráneas por filtración. (Cullen & Maldonado, 2013 y Repetto & Camean, 1995).

Hay muchos factores de los cuales depende este movimiento y deposición del cadmio como son el pH, el tipo de suelo en el que se deposita, las especies vegetales que lo van a asimilar o la capacidad de este de formar complejos con otros elementos del medio, lo que determina la capacidad de este para encontrarse en sus forma más dañina y producir los efectos de contaminación en atmósfera, hidrosfera y biosfera. (López-Artíguez & Repetto, 1995).

5.2.2 CADMIO EN EL SUELO

La presencia de Cadmio en el suelo se ha visto desequilibrada por la actividad antropogénica, permitiendo que el aporte de este metal pesado no provenga directa y únicamente de la meteorización de la roca madre, pudiendo llegar al suelo proveniente de la atmósfera, o de manera directa por el abuso en el uso de fertilizantes fosfatados y biosólidos. (Ramírez, 2002).

En condiciones normales, la mayoría de los elementos metálicos potencialmente tóxicos se encuentran y permanecen en cantidades fijadas y en formas químicas insolubles, pero a través de este estado, permite la formación de complejos solubles a través de una serie de reacciones heterogéneas que facilitan la incorporación del metal al suelo o los minerales por medio de absorción, co- precipitación, intercambio iónico o complejación, lo que conlleva que dichos

metales adquieran formas solubles y alcancen grandes cantidades y supongan un peligro para el medioambiente. (Bautista, 1999).

Una vez que encontramos el Cadmio en el suelo y se ha producido su solubilización, da lugar a una serie de reacciones que permiten modificar el estado en el que se encuentra el Cadmio, convirtiéndose en formas menos solubles, que permiten su retención en el suelo. La movilidad y biodisponibilidad del cadmio en sistemas de agua y suelos depende de la forma química que este adopte, variando en función del pH y la presencia de cationes y aniones orgánicos e inorgánicos que estén presentes en el suelo. (Cullen y Maldonado, 2013).

Los valores normales de concentración de Cadmio en suelos son inferiores de 1 mg Kg^{-1} , manteniéndose en un intervalo de 0,001 a 0,5 mg/kg, donde no presentan un poder toxicológico elevado, sin embargo es cuando se produce un incremento del metal en el suelo cuando este adquiere un potencial tóxico elevado. Valores de 300-400 $\mu\text{g/L}$ determina un suelo

contaminado por este metal.

- La presencia de un suelo ácido hace que incremente el intercambio de Cadmio más fácilmente permitiendo el paso de éste a la biota, por el contrario, un suelo alcalino permite disminuir la movilidad del metal debido a que este precipita al adquirir formas insolubles y formas hidroxí monovalentes dificultando el proceso de intercambio iónico. (Badillo, 1985).

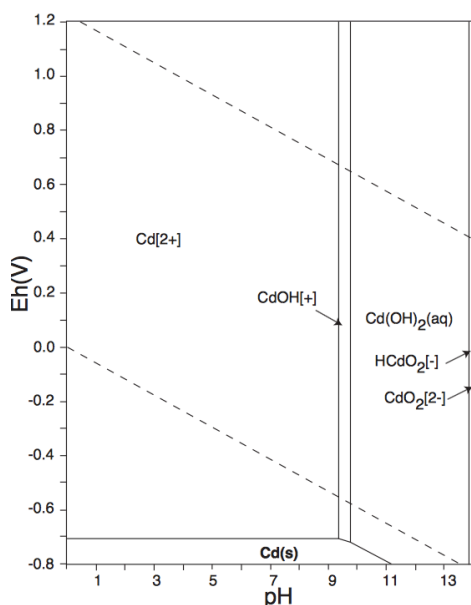


Figure 2: Eh-pH diagrama del sistema Cd-OH (Brookins, 1983)

- En cuanto al contenido de materia orgánica, cuanto mayor es el contenido de materia orgánica aumenta la fijación del cadmio al suelo y, por tanto, aumenta la capacidad de intercambio iónico, lo que facilita que pueda ser absorbido por la vegetación. La movilidad del cadmio es limitada, permitiendo una mayor movilidad en suelos con un bajo contenido de materia orgánica. (Badillo, 1985).

Dichas características del suelo y el aumento de la concentración de este en determinadas condiciones hace que el Cadmio pueda ser absorbido por la vegetación existente del suelo, para así pasar a la cadena trófica. Este se concentra en los tallos y raíces de algunas plantas, consideradas hiperacumuladoras, las cuales pueden llegar a utilizarse para la recuperación de suelos contaminados (Castillo, 2005).

5.2.3 CADMIO EN EL AGUA

Al igual que como ocurre con el suelo o la atmósfera, las cantidades de Cadmio que encontramos en aguas tanto superficiales como subterráneas se ven incrementadas por el aumento de la actividad industrial, así, la actividad que mayormente participa en esta contaminación por dicho metal pesado es la minería, la contaminación se produce debido al agua utilizada para dicha actividad o por el agua de lluvia que pasa a través de las zonas mineras arrastrando consigo minerales. (Friberg, 1992).

El Cadmio en el agua puede mostrarse a través de numerosas especies químicas (Cd^{2+} , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$), haciendo una diferenciación entre las aguas dulces y las aguas saladas. En aguas dulces solemos encontrarlo en forma de ion libre y su solubilidad está determinada por el pH, la dureza y los complejos solubles, uniéndose en este medio a la materia particulada, y como ocurría en suelos con ambiente alcalino, en el caso de las aguas actúa de la misma manera, adquiere formas insolubles actuando como carbonato. En aguas saladas, el cadmio forma un complejo con el cloro debido a la mayor cantidades de sales que este tipo de aguas presenta. (Repetto & Camean, 1995 y Badillo, 1985).

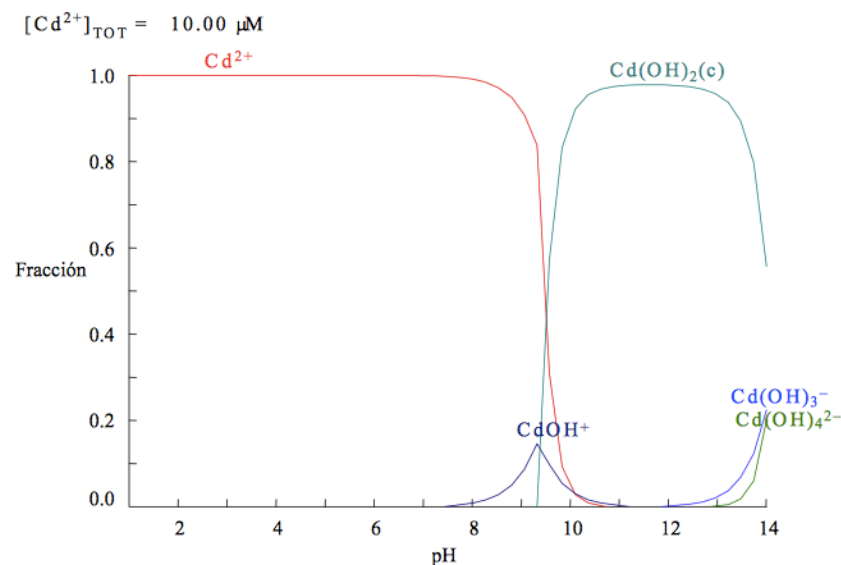


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del cadmio en solución acuosa. (Cortés, 2007)

- En ríos la concentración de Cadmio promedio que presentan es de 0.08 mg/L. El cadmio en este medio se encuentra en forma de ion 2^+ , una vez que este llega al mar, antes de depositarse en los océanos, al encontrarse con agua salada, tiende a sedimentar y queda retenido en las aguas costeras y los estuarios, siendo mayor la concentración en estos establecimientos que en el interior de las zonas oceánicas. (Cullen & Maldonado, 2013 y Badillo, 1985).

- En el agua de mares y océanos el Cadmio puede llegar a través del afluente de los ríos o bien a través de la deposición, directa o indirecta, a través de la atmósfera. La concentración de Cadmio se ve modificado por la profundidad, debido a que existe un gradiente vertical que determina la concentración del metal siendo más abundante en las zonas más profundas. Este gradiente viene determinado por la actividad que ocurre más cercana a la superficie encontrándose el Cadmio disuelto pudiendo ser incorporado por las especies que se encuentran en el medio, por la presencia de vientos, así como, los flujos de agua hacen que la concentración de Cadmio sea menor en las zonas superficiales. (Repetto and Camean, 1995 y Cullen & Maldonado, 2013).

En definitiva, en las aguas superficiales, encontramos los metales de diferentes formas, lo que determina el estado en el que se encuentran, así, el comportamiento de un metal como el Cadmio en el agua depende del pH del medio, de los ligandos a los que se encuentra absorbido, su estado de oxidación y el estado redox en el que se encuentra. (Cullen & Maldonado, 2013).

5.3 PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUAS CONTAMINADOS CON CADMIO

La contaminación del medio, se trata de uno de los problemas que mayormente están siendo investigados, dicho proceso lo realizamos a través del desarrollo de diferentes técnicas innovadoras que han permitido la recuperación tanto de suelos como de aguas contaminadas por metales pesados.

Estas técnicas están basadas en la destrucción o aislamiento de las sustancias contaminantes mediante la alteración de su estructura química, por tanto depende de las características del contaminante y de las condiciones del medio para ejercer sobre él, teniendo en cuenta la efectividad que supone la técnica empleada así como el balance del beneficio obtenido, la rentabilidad económica y el tiempo empleado que conlleva el tratamiento. (Reddy *et al.*, 1999).

En cuanto al tratamiento del suelo, las técnicas más empleadas, diferenciadas en función del estado del suelo que queremos obtener son:

- Técnicas de contención y confinamiento: tienen como principal objetivo conseguir una reducción de la movilidad del contaminante, principalmente a través de métodos físicos y químicos que pueden actuar directamente sobre éste, o no. Esto se consigue mediante tratamientos fisicoquímicos como la estabilización del metal, haciéndolos menos solubles y con un potencial tóxico menor, o mediante solidificación por encapsulamiento del material en una estructura sólida; o a través de métodos físicos

como barreras verticales, barreras horizontales, barreras en suelo seco, sellado superficial, sellado profundo, barreras hidráulicas para aguas subterráneas contaminadas. (Domènech & Peral, 2012).

- Técnicas de descontaminación: estas técnicas son empleadas tanto para el tratamiento de suelos como de aguas, y están destinadas a la reducción de la concentración del contaminante. Estas las podemos dividir en dos grupos, por un lado, el tratamiento puede ser a través de procesos fisicoquímicos como la extracción de aire, de agua, extracción de fase libre o de fases densas, disolventes ácidos, lavado, flushing, electrocinética, adición de enmiendas, barreras permeables acticas, inyección de aire comprimido, pozos de recirculación u oxidación ultravioleta. Por otro lado encontramos las técnicas basadas en tratamientos biológicos, basados principalmente en los métodos de biorremediación. (Lovley, 2003 y Lovley & Coates, 1997).

La biorremediación se trata de un tratamiento de recuperación que consiste el disminuir o eliminar por completo los contaminantes orgánicos o disminuir la toxicidad de otros contaminantes inorgánicos principalmente metales tóxicos, mediante su transformación o degradación a especies químicas que no resulten peligrosas. Es así, que dichos procesos se denominan biotransformación y biodegradación. Para ello se utilizan otros microorganismos, que utilizando su potencial biológico, utilizan dichos contaminantes como fuente de alimentación y energía, para así conseguir el efecto requerido. (González, 2010).

Para realizar dichas técnicas hay que tener en cuenta las condiciones del medio que estamos tratando, así como que los microorganismos empleados sean capaces de metabolizar las sustancias contaminantes. Con los metales pesados, encontramos el problema de que no pueden ser biodegradados, pero si biotransformados a través de la interacción con ellos, facilitando el cambio en el estado de oxidación, como en el caso del cadmio en el que el estado de oxidación +1 es más inestable, reduciendo así la movilidad del metal o aumentando su solubilidad facilitando su eliminación del medio, o disminuyéndola para inmovilizar el metal pesado. (McCullough et al, 1999).

En suelos, para conseguir este efecto por los microorganismos que encontramos presentes, estimulamos el crecimiento de estos favoreciendo las cantidades óptimas de nutrientes y energía que permitan su desarrollo, dicho proceso es conocido como bioestimulación.

En otras ocasiones, uno de los métodos que se utiliza para la protección del suelo de la toxicidad que supone la contaminación por metales, consiste en la adición de poblaciones de microorganismos que no se encuentran de manera natural en el suelo, este proceso se conoce

como bioaumentación, y esto es útil cuando el metal que queremos tratar, disminuye su concentración a través de la combinación de varios de estos microorganismos. Así, mediante esta introducción de bacterias con elevada resistencia al potencial tóxico de los metales pesados, protegemos al suelo frente a la toxicidad que estos suponen. (González, 2010).

El tratamiento del suelo a través de procesos biológicos, suele ser un proceso lento ya que la disponibilidad de los metales para los microorganismos encargados del proceso es baja. Se suele utilizar en aquellas contaminaciones del suelo que presentan gran profundidad. (González, 2010).

En el caso de las aguas, el tratamiento de un agua contaminada puede llevarse a cabo de diferentes maneras, una de ellas al igual que en el suelo, es la introducción de organismos diseñados y seleccionados para o disminuir la concentración de contaminantes o permitir la inmovilización de dichos contaminantes. También, podemos hacer pasar el agua a través de reactores electroquímicos, atmosféricos, solares, etc., con el fin de conseguir una calidad de agua aceptable y regenerar un sitio contaminado. (Repetto & Camean, 1995).

También, podemos realizar métodos de biorrecuperación como son la bioestimulación, en cuyo caso, aportamos una fuente de agua no contaminada junto con los nutrientes y los donadores y aceptores de electrones necesarios para permitir el crecimiento de los microorganismos necesarios. Algunos de estos nutrientes son carbono, nitrógeno, fósforo, amonio, fosfatos, etc, y el oxígeno como aceptor de electrones. También podemos realizar un bioaumentación, administrando microorganismos específicos que permitan el tratamiento del metal concreto. (IMO, 2005).

5.4 EJEMPLOS DE PROCESOS DE BIORREMEDIACIÓN APLICADOS A MEDIOS CONTAMINADOS POR CADMIO

El Cadmio, es tratado como metal contaminante a través de algunos métodos de biorremediación, así, algunos ejemplos de estos métodos y su aplicación en la práctica a través de grupos biológicos concretos que han permitido una descontaminación del medio en el que el Cadmio se encontraba, pueden ser:

5.4.1 QUELACIÓN: Por microorganismos bacterianos: *Pseudomonas aeruginosa*

Quelación: es uno de los procesos utilizados como biorremediación de medios contaminados por metales, y en este caso, también se ha visto aplicación para el Cadmio. En este se emplean determinados agentes generados por microorganismos que pueden formar complejos estables con el metal. Para realizar este proceso tenemos que conseguir una serie de

requisitos para conseguir el máximo rendimiento en la descontaminación; primero los agentes quelantes deben ser capaces de formar complejos de gran estabilidad en un margen de pH amplio, también que el complejo quelante formado no sea absorbido por el suelo, el agente quelante usado tiene que ser poco biodegradable, y por último que los reactivos utilizados sean rentables así como el proceso de recuperación del metal. (Yagnentkovsky, 2011).

En el caso de las plantas, que también pueden realizar este proceso, la quelación se produce por la producción de agentes quelantes que permiten la adsorción del metal a través del suelo a la planta por medio de las vacuolas para proteger la actividad celular de la planta de la toxicidad del metal pesado. (Maiti, 2004).

En la aplicación para el Cadmio encontramos ciertos microorganismos que son capaces de producir unas moléculas acomplejantes destinadas a disminuir la solubilidad de los metales y su movilidad, consiguiendo así disminuir el potencial tóxico del metal sobre el que actúan. Dicho proceso se consiguió a través del uso de biosurfactantes procedentes de *Pseudomonas aeruginosa* empleados para la recuperación de suelos contaminados con Cadmio y Plomo obteniendo resultados satisfactorios. Dichos biosurfactantes son moléculas anfifílicas que tienen propiedades tensoactivas, emulsificantes y dispersantes, y que tienen gran importancia en biotecnología ambiental, ya que han conseguido ser utilizados para aplicarlos en procesos de biorremediación de ambientes contaminados con compuestos orgánicos persistentes, debido a que incrementan la biodisponibilidad y biodegradabilidad. Las características que se buscan en un biosurfactante son una baja ecotoxicidad, producidos por microorganismos inoocuos, tener una alta actividad tensoactiva bajo condiciones ambientales extremas de pH, temperatura, salinidad y que además, en el proceso de su producción, la cepa del microorganismo tenga una alta eficiencia. Así, un ejemplo de estos son los ramnolípidos, producidos por dicho microorganismo y que muestran especificidad por el Cadmio. (Rajendran, 2003).

5.4.2 BIOLIXIVIACIÓN: Por hongos: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Curvalaria* y *Penicilium*

Bioliixiviación: se trata de otro de los procesos empleados en la recuperación de medios contaminados por metales pesados, incluido el Cadmio, en el que es importante la interacción del metal con el microorganismo; este consiste en la capacidad de los microorganismos empleados en aumentar la solubilidad del metal contaminante permitiendo aumentar la capacidad de extracción de éste del medio en el que se encuentran, facilitando también la recuperación del metal una vez se ha extraído. (Yagnentkovsky, 2011).

La efectividad de este proceso en la extracción de Cadmio del suelo viene determinada por un estudio que se hizo de descontaminación por biolixiviación de diferentes metales, entre los que se incluye el Cadmio, en la región de Santo Domingo (Nicaragua), producidos principalmente por regiones mineras que encontramos en la zona y donde se estudiaron y analizaron el sedimento minero y el sedimento del río cercano a la zona. Para la realización del proceso, se procedió a la identificación y aislamiento de los hongos que se emplearían para tratar los sistemas contaminados y producir la lixiviación; siendo los hongos autóctonos *Aspergillus*, *Fusarium*, *Curvalaria* y *Penicilium* los que fueron utilizados. Los metales y metaloides lixiviados de la percolación se pudieron recuperar a través de métodos fisicoquímicos convencionales como precipitación, intercambio iónico o biosorción. (Habbith & Midence, 2013).

Tras el análisis de determinadas muestras contaminadas, se valoró el pH en el lixiviado producido por los hongos heterotróficos, la actividad enzimática lipasa-esterasa en el sustrato y los ácidos orgánicos presentes en el lixiviado para determinar la presencia de los metales, se determinó que la presencia de estos ácidos producidos (oxálico, propiónico, succínico y acético) permitían la solubilización de los metales y metaloides presentes, siendo los mayormente lixiviados el Cadmio, el Plomo, el Cobre y el Zinc. (Habbith & Midence, 2013).

5.4.3 BIOSORCIÓN: Por algas: *Ascophyllum nodosum*

Biosorción: también conocida como bioremoción, se trata de un proceso utilizado como biorremediación en la descontaminación de suelos y aguas, se trata de la remoción de metales pesados que se encuentran presentes en superficies acuosas mediante la unión a biomasa. Para dicho proceso podemos utilizar una gran variedad de microorganismos como bacterias, hongos o algas, así como residuos industriales o agrícolas. (Yagnentkovsky, 2011).

Dicho proceso basa su mecanismo en una captación de metales mediante una interacción fisicoquímica del metal contaminante con ligandos presentes en la superficie celular a través de procesos de adsorción o de intercambio iónico, y que se producen gracias a los grupos funcionales que permiten dicha interacción, enlazándose por diferentes mecanismos. En este proceso participan una parte sólida que es conocida como biosorbente, y otro elemento líquido, en este caso el agua, que estará contaminada por el metal y permitirá la unión del ión metálico o el sorbato presente. Los grupos funcionales de los biosorbentes que permiten esta unión pueden ser débilmente reactivos como lípidos o glucanos donde el grupo que permite la interacción es el grupo hidroxilo, o pueden ser fuertemente reactivos como aminoácidos, proteínas, ácidos carboxílicos, etc. Este proceso, en cuanto al Cadmio se trata se ha empleado

en aguas residuales, obteniendo buenos resultados en cuanto al uso de una variedad de microorganismos como son algas, hongos, levaduras o quitosano. (Cuizano & Navarro, 2008).

La bioremoción o biosorción se da hasta que se produce un equilibrio entre el elemento contaminante en su forma disuelta y su forma enlazada con el biosorbente, cuya cantidad depende de la cantidad de contaminante que pueda retener. Esta afinidad con el biosorbente determina que se alcance antes o después el equilibrio entre las dos fases.

Uno de los experimentos llevados a cabo en el que se realizó la biorremoción de Cadmio, con el fin de disminuir la concentración de éste en medios acuáticos que se encuentran contaminados con este metal, fue conseguido utilizando como biosorbente la biomasa no viviente del alga *Ascophyllum nodosum*, preparándose diferentes tamaños y concentraciones de éste y almacenándose en sílica gel. Así, para comprobar el poder de este biosorbente a la hora de bioabsorber el cadmio, se preparo también una solución de 1000 mg/L de iones cadmio 2^+ que tenían ajustados el pH. Una vez se tenían ambas fases, se llevó a cabo el proceso de equilibrio característico de la técnica, a temperatura ambiente y bajo agitación orbital por 72 horas a 250 rpm, donde se filtraron las muestras para posteriormente hacer diluciones donde la concentración de Cadmio fue medida a través de un espectrofotómetro de absorción atómica de llama. (Navarro, 2004).

El proceso se realizó midiendo el efecto del pH, ya que se sabe que este no solo afecta a la disponibilidad de iones metálicos en solución, sino que además, también afecta a los centros activos en la superficie del adsorbente. También se vio que el proceso estaba afectado por la masa de adsorbente, siguiendo la isoterma de absorción de los diferentes tamaños, así como de la concentración inicial del metal, donde se estudió la capacidad de adsorción, que es la máxima concentración de iones cadmio que satura los centros activos de las superficie del adsorbente, por lo que se trabajó con diferentes concentraciones de ion Cadmio y se pesaron diferentes masas de biosorbente. (Navarro, 2004).

Así, se observó a través del uso de los diferentes tamaños de diámetro del biosorbente junto con las soluciones de Cadmio, que el equilibrio era optimizado a pH de 5,6 con una solución de 100 mg/L con una masa de 10 mg de biosorbente. También tenía efecto sobre el proceso el tamaño de partícula, donde se estudio la capacidad de adsorción superficial para determinar que el tamaño de partícula de $<75 \mu\text{m}$ era el tamaño óptimo para el proceso. También se estudio la cinética de la técnica, observándose que el equilibrio se alcanzaba en un tiempo de 40 minutos una vez comenzado el proceso. (Navarro, 2004).

5.4.4 FITORREMEDIACIÓN: Por plantas vasculares: *Amaranthus hybridus*

Fitorremediación: se trata de una técnica de biorremediación, que permite la descontaminación del suelo por metales pesados, a través de un método in situ, en el que se utilizan plantas para la remoción de dichos contaminantes. Así, la fitorremediación distingue entre diferentes tipos de técnicas entre los que diferenciamos como más importantes la fitoextracción (concentración de los metales pesados en las partes aéreas de las plantas), rizofiltración (absorción, precipitación y concentración de los metales pesados en las raíces), fitoestabilización (reducir la movilidad de los metales), fitoestimulación (uso de los exudados radiculares para favorecer el crecimiento de microorganismos con acción degradativa), fitovolatilización (concentración y modificación del metal pesado para liberarlo a la atmósfera por transpiración) y fitodegradación (degradación del metal pesado dando lugar a subproductos). Dicha técnica es apta para grandes superficies, además de que la generación de otros productos secundarios es escasa y el suelo puede ser reutilizado. Los inconvenientes que esta técnica presenta es que no permite la descontaminación en grandes profundidades y que el tiempo de descontaminación es extenso. (Yagnentkovsky, 2011 y Nápoles & Abalos, 2010)

Uno de los ejemplos prácticos en los que se ha utilizado la fitorremediación para la eliminación de Cadmio del medio es el llevado a cabo en la Comarca Lagunera de México, donde las actividades mineras e industriales han producido una contaminación del medio por metales. Dicho proyecto se basó en el uso de una planta como es *Amaranthus hybridus*, como planta extractora de Cadmio y Plomo, adicionando sobre esta micorrizas. Se realizaron dos experimentos con los dos metales contaminantes presentes en el medio al que se le añadieron diferentes concentraciones de micorrizas, o no se le añadió dichas micorrizas, viendo el efecto de la planta por sí sola. La contaminación fue observada tras el análisis de diferentes partes de la planta, a través de muestras de hojas, tallos y raíz en diferentes días del proceso, a las que se sometieron a diferentes tratamientos para determinar las concentraciones del metal pesado. (Ortiz-Cano, 2009)

Los resultados obtenidos en cuanto a la fitoextracción de Cadmio demostraron que la concentración del metal aumentó significativamente a lo largo del tiempo, observando que la concentración de micorrizas añadida de manera cuantitativamente progresiva a lo largo de los días, hacía que estas se volvieran tolerantes al medio con el metal según pasaban los días. Así, se afirmó que *Amaranthus hybridus* aumentaba la cantidad de Cadmio retenida a medida que avanzaba en edad, y sin la adición de micorrizas, debiéndose esto a que el cadmio es un metal que puede desplazar a otros iones metálicos y concentrarse en determinadas partes de la planta. La adición de las especies fúngicas permitió aumentar la capacidad de concentración de la

planta pero con diferencias no significativas; por lo que aunque dicha adición favoreciese la extracción de cadmio, se observó que la especie era capaz de absorber el metal sin necesidad de micorrizas en el medio, observándose la mayor concentración de Cadmio en los tejidos a una edad avanzada de la planta, siendo el tejido de la raíz la que mayor capacidad presentó. (Ortiz-Cano, 2009)

5.4.5 COMPARATIVA DE LOS PROCESOS: Ventajas e inconvenientes

PROCESO	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Quelación (biosurfactantes)	<ul style="list-style-type: none"> - Biodegradables. - Baja ecotoxicidad. - Amplio espectro de actividad tensoactiva a condiciones de pH, salinidad y temperatura extremos. - Propiedades tensoactivas, emulsificantes y dispersantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Regulación de la síntesis de biosurfactantes poco comprendida. - Producción costosa a gran escala. - Cepa del microorganismo tiene que ser productiva. - Dificultad obtención de biosurfactantes puros
Biolixiviación	<ul style="list-style-type: none"> - No contaminación atmosférica. - Bajo consumo energético. - Operación de bajo coste. - Bajo consumo de reactivos y sustancias químicas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Proceso lento. - Generación de lixiviados ácidos. - Mayor control de variables como el pH, temperatura, tamaño de partícula.
Biosorción o Biorremoción	<ul style="list-style-type: none"> - Gran variedad de microorganismos - Ausencia de requisitos para el medio y nutrientes de la solución. - Fácil regeneración y reutilización de la biomasa. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado coste. - Eliminación incompleta de metales. - Alta utilización de reactivos. - Requiere energía y genera residuos tóxicos.
Fitorremediación	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo coste, no requiere personal especializado ni consumo de energía. - Baja ecotoxicidad. No daña el medio ambiente, ni el medio en el que actúa. - Permite reciclado de recursos. - Prácticas agronómicas convencionales. - Aplicable a suelo, agua, aire y sedimentos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tipo de planta determina la profundidad de la zona a tratar. Se requieren áreas grandes. - No aplicable a zonas con elevada contaminación. Solo a contaminación superficial. - Contaminantes acumulados en maderas puede liberarse tras su combustión. - Puede aumentar solubilidad del contaminante.

Tabla 1: Datos sobre las ventajas e inconvenientes de los procesos de biorremediación para el Cadmio

Conociendo las ventajas e inconvenientes de cada técnica, la que presenta un mejor balance coste-beneficio es la fitorremediación. Ésta permite una descontaminación del medio en superficie, sin requerir elevados costes, ni suponiendo una gran impacto toxicológico; además, a través del estudio constante del medio, identificando el contaminante y evitando

que éste alcance gran profundidad, haremos que esta técnica aumente su efectividad, sin necesidad de recurrir a unas técnicas más caras para descontaminaciones más profundas.

6. CONCLUSIÓN

El Cadmio se trata de un metal contaminante frecuente en nuestro medio, cuya presencia se ve incrementada por actividades que resultan de gran explotación en la actualidad, conociendo así el peligro que éste supone tanto para las personas afectadas por su potencial tóxico como para el medio en el que se encuentran, ya que las características que presenta en cuanto a condiciones de pH, potencial redox, solubilidad o materia orgánica presente hace que facilite su estabilización en el medio, constituyéndose como un tóxico capaz de absorberse y moverse con facilidad, permitiendo su entrada en la cadena trófica y pudiendo desarrollar problemas graves de salud en las personas afectadas.

Debido al problema actual desarrollado por el potencial tóxico del Cadmio, la disminución de la concentración de éste metal se intenta resolver a través de técnicas novedosas que permiten disminuir su biodisponibilidad y movilidad, consiguiéndose tal causa a través de métodos como la biorremediación, la cual se ha empleado a través de diferentes técnicas, y consiguiendo resultados satisfactorios estudiados en diferentes medios, utilizando el potencial biológico de elementos presentes en el medio ambiente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Badillo Germán, J.F. (1985). Curso básico de toxicología ambiental. p. 205-29. Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. Metepec; ECO.
<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/eco/016750/016750-cadm.pdf>
- Bautista Zúñiga F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales* Vol.1. UADY.
- Botello, A. (2005). *Golfo de México: contaminación e impacto ambiental : diagnóstico y tendencias*. Pag 337-338. 1st ed. Campeche: Universidad Autónoma de Campeche, Centro de Ecología, Pesquerías y Oceanografía del Golfo de México.
- Brookins, D. (1983). Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25.DEG.C and one bar pressure. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 17(5).
- Castillo R., Franciso. (2005), *Biotechnología Ambiental*, Madrid, España, Editorial Tébar, p. 229-231.

- Cespón Romero, R. (2008). *Desarrollo de métodos analíticos automáticos para la determinación de metales en el medio ambiente laboral*. 1st ed. Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico.
- Cortés Martínez, Raúl. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México. México. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/027/39027968.pdf
- Cuizano, N. & Navarro A. E. (2008). *Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones*. Disponible: <https://www.researchgate.net/publication/40836141>
- Cullen, J.; Maldonado, T. (2013). Cadmium: from toxicity to essentiality, metal ions in life sciences, vol. 11. Springer Science and Business Media, 2013.
- Díaz Lázaro, Javier. (2008) *Fitocorrección de suelos contaminados con metales pesados: evaluación de plantas tolerantes y optimización del proceso mediante prácticas agronómicas*. Universidad Santiago de Compostela.
- Domènech, X. and Peral, J. (2012). *Química ambiental de sistemas terrestres*. 1st ed. Barcelona: Editorial Reverté.
- Friberg L.; Elinder C.; Kjellestrim. (1992). Environmental Health Criteria 134: Cadmium, World Health Organization <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>
- Galvão, L. A. C., Corey, G. (1987). Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Metepec. (ECO serie Vigilancia, 4).
- González, E., Cabello, M., García-Muñoz, M., Moliterni, E., & Rodríguez, L. (2010). Técnicas de bioaumentación para descontaminar suelos: resultados a escala de laboratorio. *Tecnoambiente*, 20(205), 25-27.
- Habbith García Gómez, J. y Midence Díaz, R M. Evaluación del potencial de biolixiviación de metales y metaloides por organismos fúngicos autóctonos en sedimentos contaminados del municipio de Santo Domingo, Chontales http://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/research/methods/Bi-leaching_Extended_abstract.pdf
- López-Artíguez, Miguel & Repetto, Manuel (1995). Estado actual de la toxicología del cadmio. *Toxicología Avanzada*. Díaz de Santos, Madrid, 393-423.

- Lovley, D. R. (2003). Cleaning Up with Genomics: Applying Molecular Biology to Bioremediation. *Nature Reviews. Microbiology*, 1 (1): 35-44. <http://www.geobacter.org/publication-files/Lovley35.pdf>
- Lovley, D. R., and Coates, J. D. (1997). Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Microbiology*, 8: 285-289. <http://www.geobacter.org/publication-files/9206008.pdf>
- Maiti R, Hernández J, González J. López D. (2004). Plant based biorremediation and mechanism of heavy metal tolerance of plants. *Proc. Indian natan Sci Acad.* http://www.insa.nic.in/writereaddata/UpLoadedFiles/PINSA/Vol70B_2004_1_Art01.pdf
- Martínez Flores, K., Souza Arroyo, V., Bucio Ortiz, L., Gómez Quiroz, L. E., & Gutiérrez Ruiz, M. C. (2013). Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta toxicológica argentina*, 21(1), 33-49.
- McCullough, J.; Hazen, Terry; & Benson, Sally. (1999). Bioremediation of metals and radionuclides: What it is and How it Works. Lawrence Berkeley National Laboratory. <http://escholarship.org/uc/item/8s57v0cs>
- Minaya Villarreal, Johann A. (2014). Importancia de los minerales en la tecnología e industria y su impacto ambiental.
- Nápoles, J., & Abalos, A. (2010). Biorremediación de ecosistemas contaminados con xenobióticos. Santiago de Cuba, Cuba <https://es.scribd.com/doc/114365494/bioremediacion>
- Navarro, A. E., Blanco, D., Llanos, B., Flores, J., & Maldonado, H. (2004). Bioremoción de cadmio (II) por desechos de algas marinas: optimización del equilibrio y propuesta de mecanismo. *REVISTA-SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU*, 70(3), 147. http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/publicaciones/rsqp/n3_2004/a04.pdf
- Organización Marítima Internacional, (IMO). (2005). Manual sobre la contaminación ocasionada por hidrocarburos, Parte 4. Pag. 167-169.
- Ortiz-Cano, H. G., Trejo-Calzada, R., Valdez-Cepeda, R. D., Arreola-Ávila, J. G., Flores-Hernández, A., & López-Ariza, B. (2009). Fitoextracción de plomo y cadmio en suelos contaminados usando quelite (*Amaranthus hybridus* L.) y micorrizas. *Revista Chapingo. Serie horticultura*, 15(2), 161-168.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP). (2010). Final review of scientific information on cadmium. <http://web.unep.org/chemicalsandwaste/what-we-do/technology-and-metals/cadmium>
- Rajendran P, Muthukrishnan J, Gunasekaran P. (2003). Microbes in heavy metal

remediation. Indian Journal of Experimental Biology, 41: 935-944.
[http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/17153/1/IJEB%2041\(9\)%20935-944.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/17153/1/IJEB%2041(9)%20935-944.pdf)

- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. In *Anales de la Facultad de Medicina* (Vol. 63, No. 1, pp. 51-64).
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR España).(2007). Cd: cadmio y compuestos. España.
- Repetto Jiménez, M. and Repetto Khun, G. (2010). *Toxicología fundamental*. 1st ed. Madrid: Díaz de Santos. Pag. 22-24
- Repetto, M. and Camean, A. (1995). *Toxicología avanzada*. 1st ed. Madrid: Díaz de Santos.
- Sáez y Palacios, R. (1875). *Tratado de química inorgánica teórico y práctico, aplicada a la medicina y especialmente a la farmacia*. 1st ed. Madrid: Carlos Bailly-Bailliere.
- Yagnentkovsky, N. (2011). Aplicación de técnicas de bioremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados. Trabajo de tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Química, La Plata.