

ESCUELA POLITÉCNICA DEL EJÉRCITO

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA

INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

REMOCIÓN SELECTIVA DE NÍQUEL DESDE SUELOS CONTAMINADOS
UTILIZANDO NANODENDÍMEROS

PREVIA A LA OBTENCIÓN DE GRADO ACADÉMICO O TÍTULO DE:

INGENIERA EN BIOTECNOLOGÍA

ELABORADO POR:

ANA BELÉN PEÑAHERRERA PAZMIÑO

SANGOLQUÍ, 5 DE NOVIEMBRE DE 2010

HOJA DE LEGALIZACIÓN DE FIRMAS

ELABORADO POR

ANA BELÉN PEÑAHERRERA PAZMIÑO

COORDINADOR DE LA CARRERA

Ing. Rafael Vargas

SECRETARIO ACADÉMICO

Abg. Vanessa Andrade

Lugar y fecha: 5 de noviembre de 2010

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue realizado en su totalidad por la Srta. ANA BELÉN PEÑAHERRERA PAZMIÑO como requerimiento parcial a la obtención del título de INGENIERA EN BIOTECNOLOGÍA.

Sangolquí, 5 de noviembre del 2010.

Luis H. Cumbal, Ph.D
DIRECTOR

Dr. Vicente Delgado
CODIRECTOR

REVISADO POR

Ing. Rafael Vargas
COORDINADOR DE LA CARRERA

DEDICATORIA

Para mis padres y Michelle

AGRADECIMIENTOS

A mis padres quienes con amor, paciencia y dedicación me proporcionaron todo lo necesario para ser feliz. Gracias por cada regaño, disculpa y felicitación. Los amo y espero hacerlos sentir siempre orgullosos.

A Michelle por contagiarme valentía en los momentos difíciles y por el tiempo que me regala cada vez que me escucha.

A mi director de tesis, el Doctor Luis Cumbal por confiar en mí, inspirarme, exigirme, guiarme para dar el máximo esfuerzo e inculcarme virtudes de puntualidad, responsabilidad, y amor a la investigación.

A mi co-director de tesis, el Doctor Vicente Delgado por su entusiasmo, amistad y jovialidad que motivan a querer descubrir lo profundo de la ciencia.

A mi amiga desde la infancia Yessi, por la motivación, el ejemplo y cada una de las veces que nos reímos, lloramos y disfrutamos juntas.

A mis amigos de la U, Gabichi, Nadín, Carito, Lore, Elenita, Nayaret y Patricio por las risas y travesuras en el aula, por los abrazos en aquellos momentos buenos y aquellos que no lo son tanto y por enseñarme que con constancia la meta acorta su distancia.

A mis amigos del laboratorio, Gustavo Rosero, quien supo aconsejarme, cuidarme y rescatarme de más de un apuro; a Marce, por cada vez que escuchó mis preocupaciones y

las desvaneció haciéndome reír; a Rosi, por contagiarme las ganas para defender lo justo; a Daniel, por ayudarme no solo a programar sino también a desestresarme junto a los amigos; a Gabi Abadiano, Mario y Miguel Zuñiga, quienes con su experiencia y palabras de ánimo aliviaron el estrés de la tesis, a Alex, Gus y Nati, que permitieron que me sienta parte de un gran equipo de trabajo.

A Mijail, por su amor, sus ideas para mejorar las cosas y la motivación en los momentos precisos.

A la Química Erica Murgüeitio, por confiar en mí desde los primeros semestres, por apoyarme y motivarme en las decisiones trascendentes en mi vida.

A Almita por ayudarme cada vez que lo necesité.

Al Ing. Pedro Romero, por motivarme y enseñarme a utilizar el programa SPSS.

Al Ing. Bonifaz por enseñarme a determinar la textura del suelo.

A mi pasante Silvana Trujillo por ayudarme a procesar mis muestras y compartir mis alegrías.

A la Escuela Politécnica del Ejército, por haber financiado este proyecto de tesis.

A la Universidad Central del Ecuador por prestarnos el espectrofotómetro de absorción atómica de la Facultad de Química.

A Paulina Tobar y Luis Carlos Morales, por ayudarme a conseguir artículos científicos de acceso restringido.

Al científico polaco Szymon Sekowski por responder cada una de mis inquietudes.

RESUMEN

A medida que las industrias se han desarrollado, la contaminación de aguas superficiales y suelo ha llegado a ser cada vez más seria. Varias alternativas de remediación para remover los contaminantes se han aplicado, que van desde la inmovilización hasta la extracción con solventes y quelantes. Sin embargo, estas opciones para suelos presentan desventajas como un alto costo, alteración de sus propiedades o baja biodegradabilidad e incapacidad de reutilización como en el caso de los quelantes. En este contexto, este estudio propone el uso de nanodendímeros como agentes multidentados capaces de capturar a los metales pesados. En la presente investigación se evaluaron tres nanodendímeros de la familia PAMAM (Poliamidoamina), dos de generación completa y uno de generación media. Se evaluó su desempeño según el grupo funcional en su superficie y se determinó que el porcentaje de remoción de níquel por nanodendímero PAMAM G4.5-COOH fue 87,42% a una concentración del 0,1%. Además, teóricamente se calculó que el número de átomos de níquel inmovilizados en cada macromolécula de este nanodendímero fue 62. El porcentaje de níquel capturado por el PAMAM G4.5-COOH fue superior al conseguido por digestión ácida llevada a cabo con la mezcla 3:1 de HNO_3 :HCl. Adicionalmente, se evaluó la afinidad de los nanodendímeros hacia cuatro metales, níquel, cadmio, calcio y magnesio. Los altos porcentajes de remoción de níquel y cadmio pueden atribuirse al efecto combinado de la interacción electrostática y la formación de complejos entre los metales y los ligantes presentes en los nanodendímeros. Finalmente, se comprobó que los PAMAM pueden ser reutilizados pues en el segundo ciclo de uso se logró capturar 114,1 mg/kg de níquel de los 200 mg/kg que contenía inicialmente el suelo, con el PAMAM G4.5-COOH.

ABSTRACT

Surface water and soil pollution has become more compromised as industries have developed. Some alternatives have been tested; these include immobilization, extraction with solvents and chelating. However, these options have disadvantages like high cost, damaging of soil natural properties or in case of chelating agents, low biodegradability or inability of reutilization. In this context, this study proposes the use of dendrimers as multidentate agents which are able of capture heavy metals. In this research, three dendrimers of Poliamidoamine (PAMAM) family are compared; two full generation and one half generation. Their performance was tested according to their functional group, it was determined that the extraction percentage reached by PAMAM G4.5-COOH was 87.42% at concentration of 0.1%. Besides, the theoretical number of immobilized nickel atoms in the PAMAM G4.5-COOH macromolecule was calculated as 62. The nickel removed percentage obtained by PAMAM G4.5-COOH was higher compared to acid digestion achieved using a solution 3:1 HNO₃:HCl. Additionally, the affinity of dendrimers for four metals nickel, cadmium, calcium, and magnesium was tested. The high nickel and cadmium percentages of extraction were attributed to the combined effect of electrostatic interactions and the formation of complexes between heavy metals and ligands that constitute dendrimer structure. Finally, it was found out that dendrimers can be reutilized in the second cycle. As PAMAMG4.5-COOH dendrimers was able to capture 114.1 mg/kg out of 200 mg/kg that were initially contained in the soil.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

HOJA DE LEGALIZACIÓN DE FIRMAS	II
CERTIFICACIÓN	III
DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTOS.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT.....	VIII
ÍNDICE DE CONTENIDOS	IX
LISTA DE TABLAS	XIII
LISTADO DE FIGURAS.....	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	3
1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
1.3.1 <i>Objetivo general</i>	4
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
1.4 MARCO TEÓRICO.....	5
1.4.1 <i>Suelo</i>	5
1.4.2 <i>Metales pesados</i>	5
1.4.2.1 <i>Interacción ácido-base de Lewis</i>	10
1.4.2.2 <i>Intercambio iónico</i>	11
1.4.2.3 <i>Cadmio</i>	12
1.4.2.4 <i>Níquel</i>	13
1.4.2.5 <i>Calcio</i>	14
1.4.2.6 <i>Magnesio</i>	14
1.4.3 <i>Nanodendímeros</i>	14
1.4.3.1 <i>Efectos en el medio ambiente</i>	18
1.5 HIPÓTESIS:.....	19

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1 PARTICIPANTES	20
2.2 ZONA DE ESTUDIO	20
2.2.1 Zonas de muestreo.....	20
2.2.2 Laboratorio de investigación.....	21
2.3 PERIODO DE TIEMPO DE INVESTIGACIÓN.....	21
2.3.1 Fecha de inicio de la investigación: Agosto 2009.....	21
2.3.2 Fecha de finalización de la investigación: Octubre 2010	21
2.4 DISEÑO	21
<i>Etapas 1.- Contaminación artificial de suelos con níquel y extracción ácida.</i>	22
<i>Etapas 2.- Aplicación de los nanodendímeros en la extracción de níquel.</i>	22
<i>Etapas 3.- Evaluación de la competencia entre cationes en el proceso de extracción.</i>	23
<i>Etapas 4.- Regeneración de los nanodendímeros.</i>	25
<i>Etapas 5.- Evaluación del porcentaje de remoción de cadmio alterando el potencial iónico.</i>	26
<i>Etapas 6.- Medición de la conductividad de la solución PAMAMG4.5-COOH</i>	26
2.5 PROCEDIMIENTOS.....	26
2.5.1 Preparación de suelos contaminados con níquel.	26
2.5.2 Extracción ácida	29
2.5.2.1 Evaluación del porcentaje de remoción.....	29
2.5.3 Determinación de la textura del suelo por el método húmedo.....	30
2.5.4 Aplicación de los nanodendímeros.....	31
2.5.4.1 Preparación de soluciones de nanodendímeros	31
2.5.4.2 Preparación de la columna de lecho fijo.....	32
2.5.4.3 Evaluación del porcentaje de remoción.....	33
2.5.5 Ensayos para evaluar la competición entre metales.....	34
2.5.5.1 Entre níquel, cadmio, calcio y magnesio.....	34
2.5.5.2 Cálculo teórico del número de átomos que son capturados por molécula de cada nanodendímero.	36
2.5.6 Regeneración de los nanodendímeros utilizados.	37
2.5.6.1 Activación de la resina de intercambio iónico DOW 3N	37
2.5.6.2 Aplicación de la resina de intercambio iónico DOW 3N en la regeneración de los nanodendímeros.	37
2.5.7 Aplicación de los nanodendímeros regenerados.....	39
2.5.8 Influencia del potencial iónico en la extracción de cadmio usando el nanodendímero con grupo terminal carboxilo.	40

2.5.9	<i>Medición las interacciones de los metales níquel, calcio, cadmio y magnesio con grupos carboxílicos</i>	40
2.6	<i>Análisis de datos</i>	41
CAPÍTULO 3: RESULTADOS		43
3.1	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL SUELO.....	43
3.2	CUANTIFICACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE NÍQUEL MEDIANTE EXTRACCIÓN ÁCIDA CON DOS TRATAMIENTOS. 44	
3.2.1	<i>ANOVA del diseño factorial 2x5 aplicado a la digestión ácida</i>	45
3.2.2	<i>Gráficos de perfil aplicados al porcentaje de reducción obtenido mediante la digestión ácida</i> . 45	
3.3	CUANTIFICACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE NÍQUEL MEDIANTE NANODENDÍMEROS.....	47
3.3.1	<i>ANOVA del diseño factorial 2x2x3 aplicado a los tratamientos con nanodendímeros</i>	49
3.3.2	<i>Gráficos de perfil aplicados al porcentaje de metal extraído obtenido mediante la aplicación de nanodendímeros</i>	50
3.4	EVALUACIÓN DE LA COMPETENCIA ENTRE METALES A TRAVÉS DE LA CUANTIFICACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE NÍQUEL, CADMIO, CALCIO Y MAGNESIO UTILIZANDO NANODENDÍMEROS.....	51
3.4.1	<i>ANOVA del diseño factorial 4x3x2x2 aplicado al ensayo de competencia entre metales</i>	53
3.4.2	<i>Cálculo teórico del número de átomos que son capturados por molécula de cada nanodendímero</i>	54
3.4.2.1	<i>PAMAM G4.5-COOH</i>	54
3.4.2.2	<i>PAMAM G4.0-NH₂</i>	55
3.4.2.3	<i>PAMAM G4.0-OH</i>	56
3.5	REGENERACIÓN DE LOS NANODENDÍMEROS UTILIZADOS.....	57
3.6	UTILIZACIÓN DE NANODENDÍMEROS REGENERADOS.....	57
3.7	INFLUENCIA POTENCIAL IÓNICO EN LA EXTRACCIÓN DE CADMIO.....	60
3.8	FRACCIÓN DE METAL CAPTURADA POR INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA.....	61
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN		62
4.1	CONTAMINACIÓN DEL SUELO.....	62
4.2	EXTRACCIÓN DE NÍQUEL A TRAVÉS DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA.....	62
4.3	UTILIZACIÓN DE NANODENDÍMEROS PARA LA REMOCIÓN DE NÍQUEL.....	64
4.4	AFINIDAD DEL NÍQUEL, CADMIO, CALCIO Y MAGNESIO HACIA LOS NANODENDÍMEROS.....	68
4.5	NÚMERO TEÓRICO DE ÁTOMOS DE NÍQUEL EN EL NANODENDÍMERO.....	69
4.6	REGENERACIÓN DE LOS NANODENDÍMEROS.....	71
4.7	EFFECTO DEL POTENCIAL IÓNICO.....	72
4.8	FRACCIÓN DE METAL CAPTURADA POR INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA.....	73

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	75
CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES.....	77
CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA	78
ANEXOS.....	85
ANEXO 1. REPORTE DE ANÁLISIS DE SUELO.....	86
ANEXO 2. MODELO DE UNO DE LOS CUADRANTES DE LA MOLÉCULA PAMAMG4.5-COOH.....	87

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1 Clasificación de cationes metálicos selectos. Adaptado de SenGupta (2002)	10
Tabla 2. 1 Volumen necesario para obtener una concentración específica de níquel en 10 gramos de suelo estéril. 27	
Tabla 2. 2 Volúmenes de solución de nanodendímeros requerida para preparar soluciones de concentración específica.	32
Tabla 2. 3 Propiedades importantes de la resina de intercambio iónico. (Adaptado de Zhao & SenGupta, 2000).....	38
Tabla 3. 1 Análisis estadístico del arreglo factorial aplicado a la digestión ácida donde la variable dependiente es el porcentaje de remoción de níquel. 45	
Tabla 3. 2 Comparación del porcentaje de remoción de níquel con cada nanodendímero en dos espectrofotómetros de absorción atómica.	47
Tabla 3. 3 Resultados de la aplicación del arreglo factorial para el tratamiento que presenta mayor porcentaje de extracción de níquel.	48
Tabla 3. 4 Resultados del análisis de varianza. Pruebas de los efectos inter-sujetos.	49
Tabla 3. 5 Resultados de la aplicación del arreglo factorial para obtener el tratamiento que presenta mayor porcentaje de remoción de níquel, cadmio, calcio y magnesio.....	51
Tabla 3. 6 Resultados de la aplicación del ANOVA al arreglo factorial para obtener el tratamiento que presenta mayor porcentaje de remoción de níquel, cadmio, calcio y magnesio.....	53
Tabla 3. 7 Cálculo del porcentaje de remoción de cada metal mediante nanodendímeros regenerados con concentración al 0,1%.	58
Tabla 3. 8 ANOVA del porcentaje de remoción de metal obtenido por cada tipo de nanodendímero regenerado.....	59
Tabla 3. 9 Cálculo del porcentaje de remoción de cada metal mediante nanodendímeros regenerados.	60
Tabla 3. 10 ANOVA del diseño completamente al azar (DCA) aplicado al ensayo de fuerza iónica. Variable dependiente: Porcentaje remoción de cadmio	60
Tabla 3. 11 Prueba de Tukey aplicada al proceso de remoción de cadmio de acuerdo a la concentración de NaCl.	61
Tabla 3. 12 Fracción de metal capturada por interacción electrostática.	61

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. 2 Procesos de ingeniería utilizados en la separación de metales pesados. Adaptado de SenGupta (2002).	9
Figura 1. 3 Comparación de los nanodendímeros con proteínas globulares. Adaptado de (Esfand & Tomalia, 2001)	16
Figura 2. 1 Contaminación artificial de suelo 100 y 200 mg/kg de níquel.	24
Figura 2. 3 Contaminación artificial de suelo con níquel.	28
Figura 2. 4 Agitador rotativo donde se realiza la contaminación artificial y la digestión ácida.	28
Figura 2. 2 Diagrama de flujo para la preparación de suelos contaminados con 100 ppm de níquel.	28
Figura 2. 5 Tamices ordenados según el diámetro de poro de forma ascendente.	31
Figura 2. 6 Diagramas de los PAMAM nanodendímeros con distintos grupos funcionales: a) –NH ₂ , b) –COOH c) –OH. Adaptado de Klajnert <i>et al.</i> 2003	32
Figura 2. 7 Columna de lecho fijo y bomba peristáltica.	33
Figura 2. 8 Cuantificación de la concentración de magnesio mediante espectrofotometría de absorción atómica. PERKIN ELMER modelo Analyst 100	35
Figura 2. 9 Gráfica de Scatchard-Klotz. Tomada de Sekowski et al. (2009)	36
Figura 2. 10 Activación de la resina DOW 3N. a) Bomba de vacío. b) Filtración c) Secado	37
Figura 2. 11 Diagrama de flujo de la activación y aplicación de la resina.	38
Figura 2. 12 Soluciones de nanodendímeros regenerados en contacto con el suelo contaminado con 200 ppm de cada metal.	39
Figura 2. 13 Evaluación del desempeño de los nanodendímeros con aplicación de potencial iónico de 10 mM de NaCl por triplicado.	40
Figura 3. 1 Comparación de los porcentajes de remoción de níquel obtenidos utilizando dos tipos de ácido.	43
Figura 3. 2 Gráfica de perfil donde se relacionan la concentración de níquel en el suelo con el porcentaje de remoción obtenido con cada tipo de ácido.	45

Figura 3. 3 Gráfica de perfil donde se relacionan los tipos de ácidos utilizados con el porcentaje de remoción obtenido con cada concentración inicial de suelo (10 mg/kg, 20 mg/kg, 30 mg/kg, 40 mg/kg, 50 mg/kg).....	45
Figura 3. 5 Porcentajes de extracción del metal aplicando tres nanodendímeros de diferente grupo funcional a dos concentraciones 0,1 y 0,04%.	49
Figura 3. 4 Gráfica de perfil donde se relacionan los grupos funcionales con el porcentaje de metal extraído obtenido según la concentración del nanodendímero.	49
Figura 3. 6 Porcentajes de remoción del metal aplicando los tres nanodendímeros de diferente grupo funcional a cuatro metales: níquel, calcio, magnesio y cadmio.	51
Figura 3. 7 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.5-COOH.....	53
Figura 3. 8 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.5-COOH.	53
Figura 3. 9 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.0-NH ₂	54
Figura 3. 10 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.0-NH ₂	54
Figura 3. 11 Estimación de los átomos de níquel atrapados por cada molécula G4.0-OH.	55
Figura 3. 12 Estimación de los átomos de cadmio atrapados por cada molécula G4.0-OH.	55
Figura 3. 13 Porcentajes de remoción del metal aplicando los tres nanodendímeros regenerados a cuatro metales: níquel, calcio, magnesio y cadmio.	56
Figura 3. 13 Porcentaje de remoción obtenido por cada tipo de nanodendímero según su afinidad por cada metal.	58

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Formulación del problema

Actualmente los metales pesados están entre los contaminantes más importantes que contienen los residuos industriales y han llegado a ser un problema severo para la salud pública. El agua residual proveniente de las industrias representa la mayor fuente de varias clases de contaminación por metales en el agua natural (Demirbas, 2004). Los iones de metales pesados son estables con contaminaciones ambientales persistentes ya que no pueden ser degradados o destruidos, al contrario, son acumulados. Estos iones pueden ser peligrosos para la vida acuática y causan seria contaminación del suelo (Lin & Juang, 2002). La toxicidad por metales pesados puede tener como consecuencia daño o reducción de la función del sistema nervioso central, disminuir los niveles de energía y daño en la composición de la sangre, pulmones, riñones y otros órganos vitales. Las alergias son comunes y el contacto frecuente a largo plazo con metales pesados o sus compuestos pueden causar cáncer. Estos metales se encuentran naturalmente en comestibles y también son comunes en muchas aplicaciones industriales como minería, textiles, refinería, blindaje, la manufactura de pigmentos, colorantes, pesticidas, fertilizantes y baterías. Los metales más comunes son níquel, cobalto, zinc, cromo, cobre, plomo, cadmio, hierro, manganeso, mercurio y aluminio. Estos contaminantes causan serios problemas ambientales para animales, plantas y humanos debido a su extrema toxicidad (Fan, *et al.* 2008). En cantidades pequeñas, ciertos metales pesados son nutricionalmente esenciales para una vida saludable. Los metales pesados llegan a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos. Estos contaminantes pueden entrar al cuerpo humano a través de la comida, agua, aire o por absorción de la piel cuando llegan a estar en contacto con los humanos en la agricultura y la manufactura industrial (Volesky, 1990). Los metales pesados pueden contaminar el suelo, las fuentes de agua potable, el agua subterránea y los cultivos. Adicionalmente, son limitantes para reutilizar las fuentes de agua.

Frente a esta realidad no deseada en la que miles de personas están expuestas a la contaminación ambiental descrita, es imprescindible disponer de nuevas alternativas de extracción de metales pesados.

La industria minera está catalogada como una de las actividades industriales más contaminantes. La actividad minera del país se remonta a la época precolonial e inclusive preincásica. Las culturas precolombinas trabajaron el oro, la plata, el cobre y el platino como objetos ornamentales, rituales y de intercambio comercial. La minería en el Ecuador ha ocasionado una contaminación acumulativa por muchos años, situación que supone la presencia de metales pesados en concentraciones altas y por encima de los límites permisibles en el suelo, en el aire y principalmente en el agua de consumo humano. Esta actividad minera ha sido manejada en forma ambientalmente irresponsable desde la época de la Colonia, es la causa de la producción de drenajes tóxicos y restos de minerales, ocasionando riesgos para la flora, la fauna y la degradación de recursos hídricos y principalmente, poniendo en riesgo la salud de la población ecuatoriana. Según la Secretaría de Minería, se registran 15 áreas mineras en la provincia de Zamora, Azuay registra 10, Loja cuenta con dos, Imbabura y Napo con una, mientras que en El Oro se registran 19 áreas mineras donde cientos de personas se dedican a la extracción informal de oro en Zaruma y Portovelo.

Según Orozco & Soria, (2008) las actividades petroleras en el Ecuador, han constituido la fuente de financiamiento más importante del presupuesto del estado. Es innegable su importancia en la economía nacional, sin embargo, también ha generado graves problemas de contaminación ambiental, pérdida irreversible de especies animales y vegetales, deterioro de las fuentes de agua y un agresivo proceso de aculturación de sus comunidades nativas. Además los lodos de perforación traídos a la superficie son altamente peligrosos ya que contienen una serie de sustancias tóxicas como metales pesados, radioactivos, sustancias derivadas del petróleo y otros que terminan contaminando el suelo.

1.2 Justificación del problema

La corteza terrestre contiene elementos químicos muy útiles, entre ellos muchos metales que, desde tiempos remotos, han resultado de gran importancia para el desarrollo y progreso de las civilizaciones, a tal punto que sería difícil imaginar nuestra sociedad actual sin un extenso empleo de utensilios y herramientas elaborados con metales. De los elementos químicos que hoy conocemos, aproximadamente un 75% son metales. (Schinitman, 2004)

Según Ascarrunz *et al.* (2010) en varios países de América Latina, la presencia de metales pesados en el ambiente se debe a factores geológicos naturales (Méjico, Argentina, Chile, Perú y Nicaragua), a actividades antropogénicas como minería y fundición de metales (Chile, Bolivia y Perú), a procesos electrolíticos empleados en la producción de metales de alta calidad como el cadmio y el zinc (Brasil) y en menor grado, al uso agrícola de pesticidas formulados sobre la base del arsénico (Méjico).

El níquel es uno de los más importantes entre los metales pesados. El níquel divalente es liberado al ambiente por la industria de pinturas, terminados metálicos, zincado, electroacabado, procesamiento mineral, refinerías de plata, industria hidrometalúrgica, teñido de cuero, almacenamiento de baterías industriales y las plantas generadoras de energía que utilizan vapor y las baterías de computadoras. (Volesky, 1990) El níquel es usado en muchas aplicaciones industriales y productos como magnetos, acero inoxidable, recubrimiento metálico y aleaciones especiales. También forma aleaciones con el aluminio, plomo, cobre, plata, cromo, cobalto y oro; es utilizado para acuñar monedas y como tinte verde para vidrio (Lata *et al.* 2008). El níquel y sus compuestos causan varias enfermedades y desórdenes entre los que están edema renal, dermatitis, fibrosis pulmonar, afección gastrointestinal. Además son carcinogénicos, no son biodegradables y tienden a acumularse en organismos vivos. El níquel divalente especialmente causa cáncer de pulmones y huesos. (Akhtar, Iqbal, & Iqbal, 2004) Como consecuencia de estos hechos desfavorables muchos gobiernos han adoptado medidas estrictas de legislación para la

aprobación de las concentraciones metales pesados. Por ejemplo, la FAO (Food & Agricultural Organization) recomienda un máximo de $200 \mu\text{gL}^{-1}$ de níquel en agua de irrigación. (Karate & Marathe, 2008) En Turquía, el límite aceptable de níquel en agua para consumo es $20 \mu\text{gL}^{-1}$. (Dizge, Keskinler, & Hulusi, 2009)

Por sus efectos tóxicos, los límites permisibles para la remediación de suelos contaminados en las diferentes fases de la industria hidrocarburífera están controlados muy rigurosamente por el reglamento sustitutivo para las Operaciones Hidrocarburífera en el Ecuador (2001).

1.3 Objetivos de la investigación

1.3.1 Objetivo general

Remover metales pesados del suelo usando nanodendímeros, empleando al Ni^{+2} como elemento representativo.

1.3.2 Objetivos específicos

- Especificar los nanodendímeros con diferentes grupos funcionales.
- Preparar en el laboratorio muestras de suelo arenoso contaminadas con níquel.
- Aplicar los nanodendímeros en muestras de suelo arenoso contaminadas con níquel.
- Identificar las condiciones experimentales que produzcan el mejor desempeño de los nanodímeros.
- Evaluar el rendimiento de los nanodendímeros en la remoción de níquel.
- Valorar el efecto del potencial iónico en el desempeño de los nanodendímeros.
- Evaluar la posible reutilización de los nanodendímeros a través de su regeneración.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Suelo

Según Eweis, *et al.* (1999) el término suelo se refiere al material suelto de la superficie de la tierra cuya formación se lleva a cabo por la interacción de los sistemas atmósfera, hidrósfera y biósfera sobre la superficie de la geósfera. El suelo es producido por la meteorización química y mecánica de las rocas y la influencia de ciertos procesos microbiológicos. La meteorización está controlada esencialmente por la energía solar, que regula el ciclo del agua y alimenta los sistemas vivientes, por circunstancias locales favorables y propiedades intrínsecas de las rocas. Luego de un extenso período de meteorización, y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio. No obstante, cuando uno de los parámetros del sistema varía, el equilibrio se rompe. La interacción con el ser humano puede romper también el equilibrio, debido a su uso. Este tipo de modificación negativa del suelo se denomina normalmente degradación. (Huertos & Romero, 2008)

La presencia de concentraciones nocivas de algunos elementos y compuestos químicos en los suelos es un tipo especial de degradación que se denomina contaminación. El contaminante está siempre en concentraciones mayores a las habituales y en general tiene un efecto adverso sobre algunos organismos. Por su origen puede ser geogénico o antropogénico.

1.4.2 Metales pesados

A pesar del uso extensivo del término metal pesado, éste carece de base científica o definición química. Desde el punto de vista químico, el término metales pesados se aplica al grupo de elementos con una gravedad específica mayor a 5. Según SenGupta (2002) a estos metales más bien debería llamarse elementos tóxicos, ya que todos están incluidos en

la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA).

Según SenGupta (2002) desde el punto de vista químico los metales pesados están constituidos por los elementos de transición y post transición junto con los metaloides, arsénico y selenio. Estos son significativamente más pesados que el sodio, calcio y otros metales livianos.

Los metales pesados existen frecuentemente en diferentes estados de oxidación en el suelo, agua y aire. Las reactividades, cargas iónicas y solubilidades de estos metales en agua varían ampliamente. (SenGupta, 2002)

Las concentraciones permisibles de estos metales en agua para consumo así como también en descargas municipales e industriales son reguladas a través de la legislación debido a sus efectos tóxicos a corto y largo plazo. Sin embargo, a excepción del plomo, mercurio y cadmio, los metales pesados son micronutrientes esenciales para las células vivas. Los efectos tóxicos de estos elementos son directamente proporcionales a su concentración. Los metales pesados son benéficos y tienen valor nutricional en concentraciones menores a la dosis crítica (SenGupta, 2002).

Los ciclos de los metales en una base regional y global han sido profundamente modificados por la actividad humana y el desarrollo industrial durante los últimos cincuenta años. Mientras que las industrias de electroacabado, mineras, metalúrgicas, entre otras han incrementado la producción y el uso de metales pesados en nuestros ciclos de vida, la disminución del pH en la lluvia, aguas superficiales y el aumento en el uso de surfactantes que han fomentado la movilidad de los metales pesados en el ambiente. (SenGupta, 2002)

La presencia de metales pesados en ambientes acuáticos, terrestres y atmosféricos es preocupante. En la fase acuosa, los metales pesados pueden existir como cationes, aniones, especies no ionizadas y macromoléculas complejas (SenGupta, 2002). La mayoría

de los metales pesados y sus compuestos tienen puntos de ebullición extremadamente altos consecuentemente, están prácticamente ausentes en la atmósfera en condiciones ambientales, con excepción del mercurio. En la fase sólida, los metales pesados existen principalmente como precipitados insolubles o como solutos unidos en la superficie de los sitios de sorción de micropartículas. La movilidad y destino de los metales pesados en la fase sólida están influenciados por la composición química de la fase líquida de contacto. (SenGupta, 2002)

El uso de aguas residuales para riego sin ningún tratamiento, las convierte en una fuente potencial de contaminación de suelos por metales pesados. Estos elementos son absorbidos por las plantas cultivadas y asimilados o depositados en las mismas; posteriormente, al ser consumidos por animales y personas, llegan a producir trastornos metabólicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Las aguas residuales industriales que contienen metales pesados son usualmente tratadas por ajuste de pH para provocar la formación de precipitados metálicos. Este tratamiento está seguido por la coagulación, clarificación y filtración. Estos métodos incluyen evaporación, electro deposición, floculación, sorción, adsorción mediante carbón activado, extracción con solventes, osmosis reversa, y separación por medio de membranas (Malkoc & Nuhoglu, 2005).

Aunque el método de precipitación es efectivo para remover los metales pesados de las aguas de desperdicio industrial, el lodo resultante es considerado peligroso y genera otros problemas de disposición final. Como se aprecia en la Figura 1.2, algunos métodos han sido propuestos para la recuperación de iones metálicos del agua residual. Los métodos más comunes para la remoción de metales pesados son intercambio iónico y precipitación química. Las principales ventajas del intercambio iónico sobre la precipitación química son recuperación del valor del metal, selectividad y menos volumen de lodo producido (Farha *et al.* 2009).

Entre los métodos que se han utilizado para detoxificar el lodo residual están la solidificación (Li, *et al.* 2001), extracción con solventes (Yoshizaki & Tomida, 2000), evaporación, electro deposición, floculación, sorción, adsorción mediante carbono activado, bio-filtración (Chen & Lin, 2001), electrodiálisis (Pedersen, Ottosen, & Villumsen, 2003), ósmosis inversa, separación por medio de membranas (Malkoc & Nuhoglu, 2005), radiación con microondas (Gan, 2000), e intercambio iónico (Fan, *et al.* 2008).

Los procesos de adsorción han sido los métodos más aplicados en las industrias y consecuentemente los más extensivamente estudiados. Los procesos de adsorción pueden estar precedidos por los siguientes mecanismos (Ferreira *et al.* 1999):

- Reacciones de intercambio iónico.
- Adsorción física.
- Sorción molecular de electrolitos.
- Formación compleja entre el ión de carga contraria y el grupo funcional.
- Humedecimiento en la superficie o en los poros del adsorbente.

De todas maneras estas técnicas tienen ciertas desventajas como su alto costo operacional, requerimiento de tratamiento químico adicional, consumo elevado de energía y disposición posterior para el lodo residual.

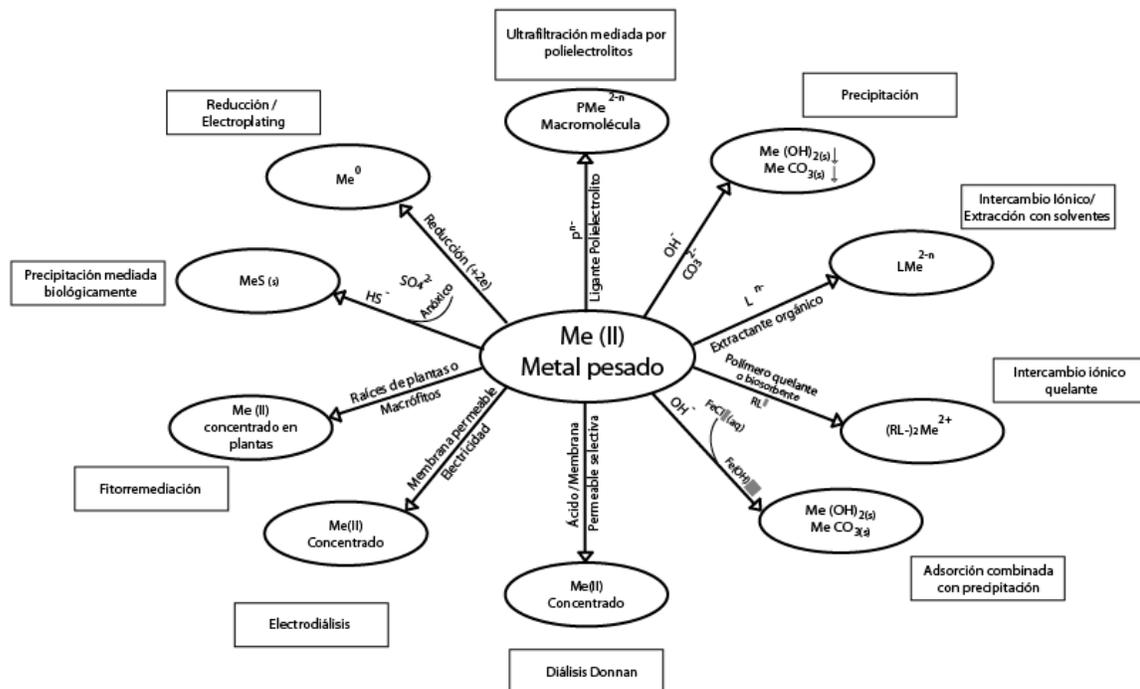


Figura 1. 1 Procesos de ingeniería utilizados en la separación de metales pesados. Adaptado de SenGupta (2002).

El transporte de metales se minimiza a valores de pH superiores a 6. (Sims, *et al.* 1990) Las formas reducidas de Cu, Zn, Ni, Cd, As, U, Np y Tc forman precipitados bastante insolubles de sulfuros, hidróxidos o carbonatos. Pocas sustancias son móviles en forma reducida. La mayoría de cationes metálicos forman sólidos de hidróxido o carbonato. Un pH más bajo disminuye las concentraciones de OH^- y CO_3^{2-} haciendo que los cationes metálicos sean más solubles y móviles. Las reacciones microbianas también producen y consumen ligandos que complejan a los metales. En general la formación de complejos acuosos compite con la precipitación e intensifica la solubilidad y movilidad de los metales (Rittman & McCarty, 2001).

1.4.2.1 Interacción ácido-base de Lewis

La especiación y destino de los metales en ambientes naturales así como su separación controlada por los procesos de ingeniería están gobernados por la configuración electrónica de los metales pesados. Ésta configuración también fija las acciones bioquímicas de los metales como nutrientes o elementos tóxicos.

De acuerdo con SenGupta (2002), los cationes metálicos se clasifican en tres categorías, duros, suaves e intermedios. Las propiedades de los diferentes cationes se detallan en la siguiente mismas que se detallan en la siguiente Tabla 1.1. Los metales pesados de mayor interés se encuentran en las categorías intermedia y suave. En general, la toxicidad de los metales aumenta desde los cationes duros hacia los intermediarios y finalmente los suaves.

Tabla 1. 1 Clasificación de cationes metálicos selectos. Adaptado de SenGupta (2002)

Tipo	Nombre del catión	Propiedades sobresalientes
Cationes “duros”	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Be ²⁺ , etc.	Esféricamente simétrico y configuración electrónica conforme a los gases nobles; forman únicamente complejos de esfera externa con ligandos duros que contengan átomos donadores como oxígeno. Presentan afinidad débil con ligandos con átomos donadores como nitrógeno y azufre. Excepto por el berilio, la mayoría no son tóxicos en bajas concentraciones.

Cationes intermedios	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ ,	Esféricamente no son simétricos, y sus configuraciones electrónicas no responden conformes a las de los gases nobles; forman complejos de esfera interna con ligandos que contengan átomos de O y N. Excepto por el hierro y el magnesio, todos son tóxicos.
Cationes “suaves”	Hg ⁺ , Cu ⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺	Esféricamente no son simétricos, y sus configuraciones electrónicas no son similares a las de los gases nobles; excepto por los que tienen alta afinidad por los ligandos que contienen átomos de azufre; la mayoría son tóxicos desde el punto de vista fisiológico.

1.4.2.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico remueve iones no deseados de una solución acuosa a un material sólido llamado intercambiador de iones. El intercambio es estequiométrico porque acepta iones mientras devuelve un número equivalente de especies deseables almacenadas en la matriz del intercambiador iónico. La matriz comúnmente es un polímero poroso impregnado con grupos funcionales (Farha, Aal, Ashour, & Garamon, 2009). Los intercambiadores de iones también son conocidos como resinas de intercambio.

Las resinas quelantes han sido desarrolladas especialmente para la separación de metales de transición debido a que sus grupos funcionales consisten en uno o más átomos donadores como oxígeno O, nitrógeno N, azufre S (base de Lewis) y actúan como ligandos en presencia de ciertos tipos de cationes. Sin embargo, la presencia de agentes formadores

de complejos en soluciones residuales dificulta la remoción de metales pesados. El lado negativo de los agentes quelantes como el EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético), DTPA (Ácido dietilen triamino pentaacético) o HEDTA (Ácido hidroxietilentríacético) es su baja biodegradabilidad. De acuerdo con el principio de bases fuertes y débiles, por ejemplo grupos funcionales quelantes que contienen sulfuro (bases débiles) como tioles, tiocarbamatos, o tioéteres son apropiados para remover ácidos débiles como mercurio Hg(II) con alta eficiencia. También estos grupos quelantes son ampliamente aplicados para la remoción de cobre Cu(II), Pb (II) y Ni (II). Recientemente, los polímeros que contienen iminodiacetato como grupo funcional han sido sintetizados y utilizados en procesos para eliminar iones de metales pesados de diferentes aguas residuales.

1.4.2.3 Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal muy peligroso desde el punto de vista ambiental, debido a que las plantas tienden a absorberlo eficazmente y concentrarlo en sus tejidos. Al ser consumido por animales o por el hombre, se acumula en los riñones, el hígado, los órganos reproductores y los huesos (Codina & Pérez, 1993). Este elemento es considerado uno de los metales con mayor potencial contaminante para los suelos tratados con lodos, debido a su elevada movilidad y asimilabilidad para las plantas (Alloway & Jackson, 1991).

Según la agencia de sustancias tóxicas y registro de enfermedades (ATSDR, 2008) respirar niveles altos de cadmio puede dañar gravemente los pulmones. Por otro lado, ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio muy altos produce irritación grave del estómago causando vómitos y diarrea. Además, la exposición prolongada a niveles más bajos de cadmio en el aire, los alimentos o el agua produce acumulación de cadmio en los riñones y posiblemente enfermedad renal. Otros efectos de la exposición prolongada consisten en daño del pulmón y fragilidad de los huesos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que el cadmio y los compuestos de cadmio son carcinogénicos en seres humanos.

Todos los suelos y rocas, incluso el carbón y abonos minerales, contienen una cantidad de cadmio. La mayor parte del cadmio que se usa en los Estados Unidos se extrae durante la producción de otros metales como el cinc, plomo y cobre. El cadmio no se corroe fácilmente y tiene muchos usos tales como baterías, pigmentos, revestimiento de metales y plásticos.

1.4.2.4 Níquel

Es un elemento natural que en estado puro es un metal duro, blanco-plateado, que se usa para fabricar aceros inoxidable y otras aleaciones de metales. Los efectos más comunes de níquel en personas que son sensibles al níquel son efectos de la piel. De acuerdo con la Agencia para sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) (2005), entre un 10% y 15% de la población es sensible al níquel. Una vez que una persona se ha sensibilizado al níquel, el contacto adicional con el metal producirá una reacción. Las consecuencias más comunes en personas sensibles son efectos de la piel. Sin embargo, algunas personas que trabajan en refinerías de níquel o plantas que procesan níquel han respirado grandes cantidades de compuestos de níquel desarrollaron bronquitis crónica y cáncer de pulmón y de los senos nasales. Estas personas inhalaban cantidades de níquel mucho más altas que los niveles que se encuentran normalmente en el ambiente.

La EPA ha determinado que los polvos de refinerías de níquel y el sulfuro de níquel son carcinogénicos en seres humanos (ATSDR, 2008).

1.4.2.5 Calcio

Es un mineral requerido por el cuerpo para mantener huesos saludables, dientes, funciones adecuadas del corazón, músculos y nervios. El cuerpo no puede producir calcio; por lo tanto, éste debe ser absorbido a través de la comida (ATSDR, 2008).

1.4.2.6 Magnesio

El magnesio es usualmente definido como macromineral, lo que quiere decir que la comida debe proveerlo con cientos de miligramos de magnesio todos los días. En el cuerpo humano, el magnesio se encuentra principalmente en los huesos (60-65%), pero también en los músculos (25%), en otros tipos células y fluidos corporales. Como todos los minerales, el magnesio no puede producirse en el cuerpo humano. Consecuentemente, la dieta debe contener suficiente para mantener el organismo saludable (Shils, 1994).

1.4.3 Nanodendímeros

Los nanodendímeros son una clase de polímeros globulares adecuados para un amplio rango de aplicaciones biomédicas y biológicas. Según Sekowski *et al.* (2009) los dendímeros han sido utilizados exitosamente como transportadores de material genético, agentes de contraste para resonancia magnética y en diagnóstico in vitro, transportadores de fármacos y agentes depuradores.

Son polímeros esféricos y uniformes capaces de recibir moléculas huéspedes en su superficie o en sus cavidades. Los nanodendímeros de poliamidoamina (PAMAM) son la primera familia de nanodendímeros sintetizada, caracterizada y comercializada. Fueron sintetizados por Tomalia y colegas en Dow. Estas macromoléculas fueron denominadas

dendrimers, término que se origina de “dendron” que quiere decir árbol en griego. Los nanodendímeros permiten un control preciso del tamaño, forma y ubicación de los grupos funcionales lo que es de sumo interés para muchas aplicaciones de las ciencias de la vida (Prabal, *et al.* 2009). Los nanodendímeros poliamidoamina (PAMAM) consisten en monómeros de amidoamina que se expanden desde un núcleo central. Los nanodendímeros PAMAM de generación completa tienen grupos hidroxilo o amino en sus superficies, mientras que los de generación media tienen grupos carboxilo (Sekowski *et al.*, 2009). Los dendímeros tienen cavidades internas vacías y muchos grupos terminales funcionales, los mismos que les confieren reactividad y elevada solubilidad. Esto se debe a que la reactividad química de un material depende de su área superficial, la cual aumenta mientras el tamaño de la partícula disminuye (Grassian, 2008).

Según Prabal *et al.* (2009), desde su descubrimiento en 1980, los PAMAM han estimulado muchas discusiones sobre su estructura y dinámica. Estos polímeros ramificados tienen indudablemente una de las topologías más persistentes entre los sistemas biológicos.

Según Ottaviani, *et al.* (1997) las macromoléculas dendríticas son obtenidas mediante la unión covalente de monómeros en capas ramificadas, llamadas generaciones, en forma radial hacia un núcleo. Al final de cada ramificación hay un grupo funcional disponible que puede reaccionar con dos monómeros de metil acrilato y dos moléculas de etilendiamina. Cada reacción completa da como resultado una nueva generación de nanodendímero. Los nanodendímeros de media generación poseen superficies aniónicas de grupos carboxilato, mientras que los nanodendímeros de generación completa poseen grupos funcionales NH_2 y OH . El número de sitios reactivos superficiales se duplica con cada generación (Klajnert & Bryszewska, 2001).

Los nanodendímeros se asemejan a las proteínas globulares que frecuentemente se las conocen como proteínas artificiales, especialmente a la familia de los nanodendímeros PAMAM donde los tamaños son similares. Por ejemplo la insulina, citocromo C y hemoglobina; tienen aproximadamente el tamaño y la forma de los nanodendímeros de generación 3, 4 y 5, respectivamente. En contraste, los nanodendímeros de generación 5 y 6 son equivalentes a las células de las bicapas lipídicas de las membranas biológicas.

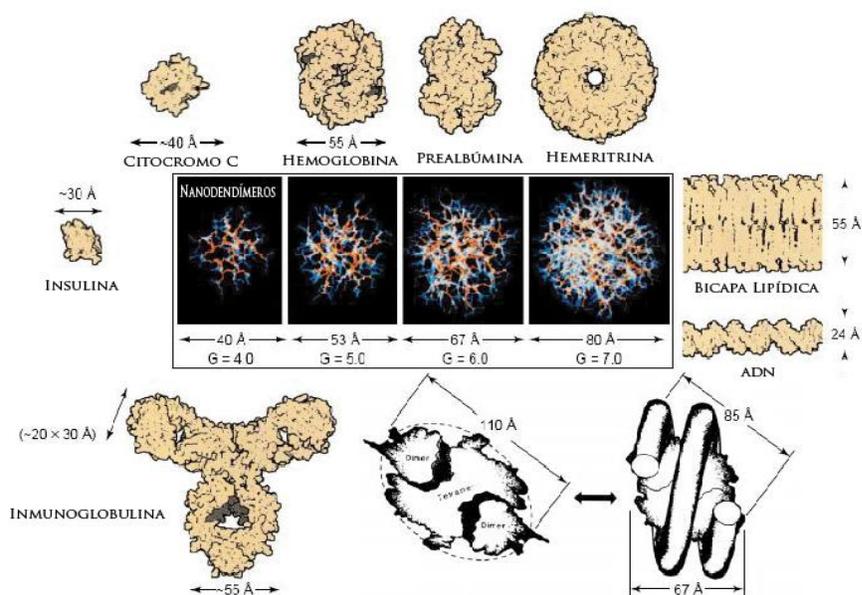


Figura 1. 2 Comparación de los nanodendímeros con proteínas globulares. Adaptado de (Esfand & Tomalia, 2001)

En soluciones acuosas, los nanodendímeros pueden servir como contenedores para metales pesados. Se ha demostrado que los PAMAM, dendímeros catiónicos, pueden unirse a varios iones metálicos (Cu, Zn, Ni, Pb) lo que tiene importancia biológica. Clases especiales de nanodendímeros con altas constantes de enlazamiento han sido propuestos para la protección ambiental porque a diferencia del EDTA, los nanodendímeros pueden servir como quelantes reciclables que pueden ser filtrados fácilmente del agua para su reuso. Adicionalmente, la interacción entre PAMAM nanodendímeros aniónicos y el Cd^{2+} ha sido investigada por Shcarbin, *et al.* (2007) para detoxificar sangre. Estos autores

recomiendan su utilización en el campo de la protección ambiental como quelantes potenciales para remover iones de cadmio, debido a la toxicidad que presentan los dendímeros de generación 4.5.

Los nanodendímeros pueden ser diseñados con una variedad de núcleos y ramificaciones tanto orgánicas como inorgánicas, además tanto la longitud de sus ramificaciones como su funcionalidad superficial pueden ser controladas. Las macromoléculas PAMAM consisten en un núcleo con dos o más grupos funcionales rodeados por varias capas de unidades repetitivas en un arreglo de forma esférica. El tamaño de la esfera crece mientras el número de capas aumenta. Estudios recientes han demostrado que un cambio alternativo en la generación de amina a éster terminal cambia sus interacciones con los surfactantes significativamente. Esas interacciones, que son principalmente electrostáticas en el origen, son responsables por el tipo de asociación como asociación anfitrión-huésped (Mandeep & Rohit, 2004).

Los nanodendímeros han sido comparados con un sistema coloidal, por lo tanto la naturaleza de las interacciones electrostáticas difiere de la que rige en una solución iónica por el hecho de que las partículas coloidales actúan como macroiones (Romo, 1981). Esta característica hace que los sistemas coloidales sean asimétricos, lo cual indica que el efecto del potencial iónico y la carga eléctrica de las partículas coloidales deben ser analizadas con criterios distintos a los aplicados a las soluciones iónicas. La arquitectura particular de los nanodendímeros los establece como modelos de sistemas híbridos entre cadenas de polímeros y coloides, en términos de esfericidad y compactación de sus conformaciones (Harreis *et al.* 2002). Las propiedades de la capa doble dependen del pH del sistema, del potencial iónico de la solución en la que están suspendidas las partículas y de las interacciones entre las fases sólida y líquida (Romo, 1981).

Las interacciones entre los metales y los nanodendímeros pueden ser descritas mediante la teoría de estabilidad coloidal Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) que explica la interacción partícula-sustrato en medio acuoso. Esta teoría considera las interacciones de las fuerzas atractivas de van der Waals y las interacciones electrostáticas repulsivas de la doble capa (Hoek & Agarwal, 2006). También explica el estado y la estabilidad de capas líquidas y los sistemas dispersos; que se basa en el análisis de las fuerzas superficiales que actúan a través de delgadas capas líquidas que separan partículas o cuerpos macroscópicos. En 1940, Derjaguin mostró que el análisis de las interacciones entre dos superficies cercanas puede ser llevado a cabo al considerar la dependencia de la presión de desunión en la delgadez de la capa. Los iones cargados son atraídos hacia la interfase de carga opuesta y, en muchos casos, forman una capa difusa cerca de la superficie (Rozemberg & Tenne, 2008).

1.4.3.1 Efectos en el medio ambiente

El destino y comportamiento de las nanodendímeros en el ambiente no puede ser predicho a partir de lo que se conoce de materiales químicamente similares en escala milimétrica. De hecho, el factor principal que afecta a la evaluación de los nanodendímeros en el ambiente es su solubilidad en agua. Esta propiedad está correlacionada con la potencial dispersión de los nanodendímeros sobre amplias áreas y aumenta su eventual exposición. Aún no se sabe si los nanomateriales con baja solubilidad en agua, se unirán a las moléculas orgánicas en el ambiente acuático para aumentar su contenido en la fase acuosa e incrementar su exposición sobre la biota. Además las interacciones con comunidades bacterianas, superficies minerales y los gradientes de pH también influyen el destino y los riesgos potenciales de los nanomateriales solubles en agua (Grassian, 2008).

La transformación de las nanopartículas en el ambiente está influenciada significativamente por las reacciones de óxido-reducción. La oxidación química y biológica es capaz de añadir, remover o modificar grupos funcionales asociados con nanomateriales

basados en minerales. Su alta afinidad electrónica y habilidad para participar en reacciones redox hacen a los fulerenos capaces de producir especies reactivas de oxígeno que pueden oxidar compuestos orgánicos en el medio ambiente y pueden ser participantes clave en la inducción y propagación de estrés oxidativo *in vivo* (Grassian, 2008).

Los microorganismos frecuentemente median las reacciones redox en el ambiente. Es altamente plausible que la interacción de los nanomateriales con los microorganismos presentes en el suelo y agua subterránea puede alterar el transporte, retención, biodisponibilidad, y características toxicológicas del nanomaterial.

Los bloques que constituyen al nanodendímero pueden ser degradados por enzimas. Existen estudios de PAMAM nanodendímeros en los que se han adicionado cadenas de caprolactona y fueron degradados por la lipasa de *Pseudomonas cepacia*. Estos nanodendímeros fueron expuestos a degradación hidrolítica para liberar el núcleo del PAMAM de los monómeros (Stijn, *et al.* 2009). Otra posibilidad para descomponer la arquitectura del compuesto es mediante corte fotolítico, aunque este método es actualmente difícilmente aplicable en organismos vivos. La irradiación con luz UV puede ser usada para cortar los enlaces, y puede ser aplicada como acción que desencadene la descomposición del nanodendímero (Stijn, *et al.* 2009).

1.5 Hipótesis:

Los nanodendímeros PAMAM de generación media capturan los metales pesados (níquel y cadmio) a pH neutro y condiciones de bajo potencial iónico.