



Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



SORCIÓN DE ^{137}Cs y ^{238}U EN LEMNA GIBBA

Edelmira Fernández-Ramírez¹, Fabiola Monroy-Guzmán², Uriel Omar Hernández Trejo^{1,2} y María del Carmen Carreño de León¹

1. Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N. Ex rancho La Virgen. Metepec, Edo. De México.

2. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Edo. De México.

edelmiraf@yahoo.com

Introducción

La recuperación de metales pesados de los efluentes residuales, normalmente, se lleva a cabo a través de procesos físicos y químicos entre los que destacan la precipitación química, coagulación, reducción, tecnologías de membrana, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, tales procesos, a menudo, no son ni eficientes ni económicamente viables [1]. La biosorción es una alternativa prometedora, la cual utiliza biomasa muerta o inactiva para captar y concentrar metales pesados. Varios biomateriales han sido analizados, observándose una gran efectividad en la adsorción de metales. El uso de plantas acuáticas muertas o secas, para la remoción de metales de la industria, se ha ido incrementando en los últimos años [2].

Las macrófitas acuáticas se encuentran entre las biomasa con capacidad para la remoción de metales. Una característica importante de las macrófitas es que cuando el medio acuático donde viven es rico en nutrientes, presentan una alta capacidad de reproducción, lo que constituye un factor de gran importancia en la elección de una biomasa [2].

En los últimos años la técnica de biosorción ha sido ampliamente estudiada y por su simplicidad y bajo costo puede ser una alternativa útil para tratar algunas corrientes de desechos líquidos peligrosos y radiactivos [3].

Las plantas acuáticas, llamadas también macrófitas o hidrófitas están representadas por todo aquel tipo de vegetación que crece en la zona litoral de lagos, embalses y ríos, ya sea en la zona de interfase agua-tierra, sobre la superficie del agua o totalmente sumergidas [4].

Para que la técnica de biosorción sea factible económicamente, la relación beneficio/costo debe ser alta y para ello se deben utilizar biomasa que provengan de la naturaleza y que sean de rápido crecimiento, o incluso sean un material de desecho de la misma [2].





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



La *Lemna gibba* es abundante en el Río Lerma y particularmente en San Pedro Tultepec.

Qian, et al., 1999 utilizó *Lemna minor* para la bioadsorción de Cr y Miretzky, et al., 2004 utilizaron *Pista stratiotes*, *Spirodela intermedia* y *Lemna minor* para la remoción de este mismo elemento [5,6].

En México, el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y la Universidad Autónoma Metropolitana han realizado diversos estudios para medir la concentración de metales pesados en la Presa José Antonio Alzate y el Río Lerma,. En la Presa J. A. Alzate encontraron concentraciones altas de Cr, Fe, Hg, Cd y Pb en el agua, sedimento y *lirio acuático* [7]. El elemento que tuvo la concentración más alta fue el cromo.

El uranio es el elemento más pesado que existe en la naturaleza. Está formado por tres isótopos radiactivos de pesos 234 (0.006%), 235 (0.719%) y 238 (99.275%). El isótopo del uranio más abundante es el de masa 238 y existe sólo una pequeña fracción del ^{235}U ; el isótopo de masa 234 es aún menos abundante.

La vida media del ^{238}U es muy larga, de 4510 millones de años, el ^{235}U tiene una vida media de 713 millones de años y el ^{234}U de 2.48×10^5 años.

En los reactores nucleares se genera una gran diversidad de desechos radiactivos, algunos de ellos tienen vidas extremadamente largas. Entre ellos se pueden encontrar el ^{238}U y el ^{137}Cs , éste último tiene una vida media de 30 años. Los desechos radiactivos contienen principalmente dos isótopos en altas concentraciones: el ^{137}Cs y el ^{90}Sr [8].

El tratamiento y confinación de los desechos de la Industria Nuclear es una de las problemáticas aún por resolver.

En la literatura se encuentran algunos trabajos reportados para la remoción de radionúclidos. Eskander et al., 2011 mostraron la capacidad de la macrófita *Lemna gibba* proveniente del Canal El-Mareotea en Giza cerca del Distrito del Cairo para la remoción de ^{137}Cs y ^{60}Co [9].

Overall y Parry, 2004 mostraron que la planta acuática *Eleocharis dulcis* puede adsorber sustancias radiactivas, quien tuvo un buen crecimiento en wetlands artificiales, especialmente construidos para tratar efluentes de minas de uranio y se encontró que la planta acumula grandes cantidades de uranio en sus raíces [10].

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se utilizó *Lemna gibba* proveniente de San Pedro Tultepec para la remoción de ^{137}Cs y ^{238}U .





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente, que es, normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, por ejemplo iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La cantidad de sorbente está dada por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada. Esto se lleva a cabo a través de distintos procesos físico-químicos, siendo el intercambio catiónico el principal mecanismo de biosorción. [11].

La propiedad de interés en este trabajo es la adsorción que es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente [12].

La relación que guarda el soluto y la fase sólida en el estudio de adsorción, está dada por el coeficiente de adsorción (K_d), el cual está definido como la concentración de soluto en la fase adsorbida, dividido por la concentración de soluto en la fase de solución, luego entonces el valor de K_d de cada metal representa la partición del soluto entre la fase sólida y la solución [13].

Los valores elevados de K_d indican que el contaminante se mueve más lentamente en el medio ambiente [14].

Metodología

Muestra de *Lemna gibba*

La *Lemna gibba* se extrajo del Río Lerma, en San Pedro Tultepec, con un colador de asa larga, previamente diseñado para la toma de muestras.

Las pruebas se realizaron con *Lemna gibba* previamente lavada hasta la eliminación completa de residuos, la cual fue después colocada en charolas para su secado en una estufa a 40°C. Las muestras se molieron en un mortero y fueron tamizadas a diferentes tamaños de diámetro de partícula: >1mm, 1mm-300µm, 300µm-150µm y <150 µm.

Caracterización del biosorbente

Para el proceso de caracterización se tomaron 0.02 g y 0.07 g de *Lemna gibba* con diámetro de tamaño de partícula <150 µm y se irradiaron 30 segundos en la posición SICA del reactor TRIGA MARK III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. 2 muestras de *Lemna gibba* (0.12





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



g y 0.48 g) con tamaños de diámetro de partícula <math><150 \mu\text{m}</math> se irradiaron en la posición SIRCA del Reactor TRIGA MARK III durante 2 horas. El espectro característico de las 4 muestras de biosorbente se obtuvo en un detector de germanio hiperpuro marca ORTEC.

El análisis morfológico del biosorbente se realizó en un microscopio electrónico de barrido (LVSEM) marca JEOL, modelo JSM5900LV, la sonda acoplada marca Oxford permitió el análisis químico elemental por la técnica de dispersión de energía de rayos X.

Se realizaron 2 series de experimentos y para cada serie se usaron 2 estándares que servirán como blanco. Se pesaron 12 tubos, 6 para cada serie con sus respectivos 2 estándares. Se usaron tubos para centrífuga de 15 mL, a los cuales se les agregó 0.2g de Lemna gibba con tamaños de diámetro de partícula 1mm-300 μm , 300 μm -150 μm y <math><150 \mu\text{m}</math> correspondiente a cada serie, excepto a los 2 tubos que sirvieron de estándares. Posteriormente se agregó 10 mL de agua destilada y se registraron cuidadosamente todas las masas, se agregaron además 50 μL de los radionúclidos cada una de las muestras, se agitó cada muestra y después se centrifugó 1h para separar la fase sólida de la mezcla.

A continuación, se pesaron frascos de vidrio de 20 mL previamente etiquetados. Se tomaron alícuotas de 5 mL de la fase líquida de los tubos, las cuales se filtraron y se transfirieron a los frascos, lo mismo se hizo para los estándares. Estas muestras fueron cuantificadas en un sistema de espectrometría gamma acoplado a un detector de germanio hiperpuro marca ORTEC, para contabilizar las emisiones de radiación gamma provenientes de cada uno de los recipientes inoculados con la alícuota que contiene el trazador.

Para el cálculo de las constantes de adsorción (K_d) se utilizó la ecuación 1, en la cual se comparan las actividades presentes en las muestras y en el estándar.

$$K_d = \left[\frac{\left(\frac{M_{aB}}{M_B} \right) (A_B) - \left(\frac{M_{aT}}{M_T} \right) (A_T)}{\frac{M_{aT}}{M_T}} \right] \left(\frac{M_T}{M_s} \right) \quad (1)$$

donde:

K_d : Coeficiente de adsorción

M_{aB} : Masa de la alícuota del estándar (g)

M_B : Masa del estándar (g)

M_{aT} : Masa de la alícuota de la muestra (g)

M_T : Masa total de la muestra (biosorbente, suelo, agua y radiotrazador) (g)





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



M_s : Masa de biosorbente (g)

A_B : Actividad del estándar (cps)

A_T : Actividad de la muestra (cps)

Discusión de resultados

Se identificaron los isótopos ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{38}Cl y ^{42}K en las muestras de *Lemna gibba* irradiada durante 30 segundos en la posición SINCA del reactor TRIGA MARK III del ININ.

^{82}Br y ^{24}Na fueron identificados en las muestras de biosorbente irradiadas durante 2 horas en la posición SIRCA del reactor.

Valdivia, 2011 realizó la caracterización de *H. Ranunculoides* en el Río Lerma, encontrando concentraciones altas de Mn. El nivel aceptable y no excesivo de Mn en plantas se encuentra en el rango de 20 a 500 mg/Kg; sin embargo en las muestras de *H. Ranunculoides* tomadas por Valdivia, 2011, la concentración fue superior a los 700 mg/Kg.

Las muestras de *Lemna Gibba* muestreadas en el presente trabajo también presentan una concentración alta de Mn, lo cual se observó en los espectros gamma obtenidos en el detector de germanio hiperpuro.

Valdivia 2011, encontró Cr y Pb en las muestras de *H. Ranunculoides* tomadas en Tultepec; sin embargo, en las muestras de *Lemna gibba* tomadas en el mismo sitio no se encontraron esos metales [4].

En las muestras de *Lemna Gibba* tomadas en Sn Pedro Tultepec se encontró Br. La presencia de Br en el biosorbente puede atribuirse a la presencia de plaguicidas en el agua del Río Lerma.

C, K, O, Ca, Cl, Mn, Si, P, Na y S se detectaron con el análisis elemental de esta muestra de biosorbente.

En la figura 1 se muestran los valores de K_d obtenidos para la sorción de ^{238}U en *Lemna gibba* en donde L2-1 y 1a denotan el mayor tamaño de partícula del biosorbente y L2-3 y 3a el menor tamaño de partícula. En la figura 2 se muestran los valores de K_d obtenidos para la sorción de *Lemna gibba* de ^{137}Cs , siguiendo el mismo perfil de tamaño de partícula que en el estudio anterior las muestras con terminación a, presentan una adsorción similar, y todas son de distinto tamaño de diámetro de partícula



Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México

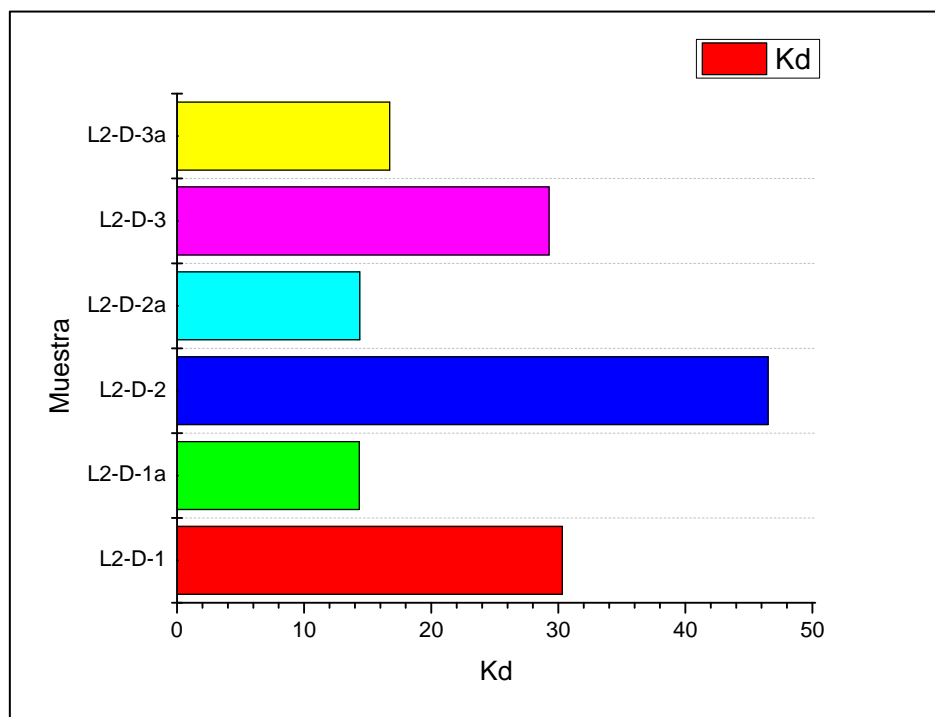
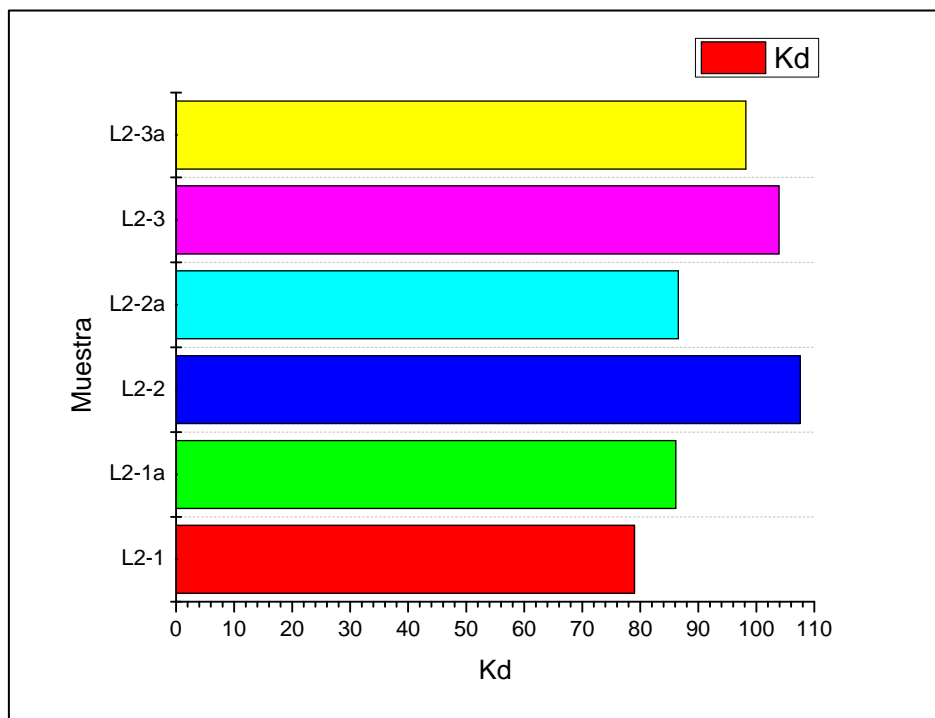


Figura 2. Coeficientes de adsorción de ^{137}Cs en *Lemna gibba*



Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



Debido a la vida media tan larga del isótopo con el cual se contó (1600 años) que fue ^{226}Ra , no es necesario hacer ajuste por decaimiento.

En la figura 1, los valores de K_d obtenidos se encuentran entre 70 y 100, valores bastante bajos que reflejan que la *Lemna gibba* no es un buen medio de retención para el trazador analizado. No se percibe una diferencia notable con respecto a la variación del tamaño de partícula.

Debido a la vida media tan larga del isótopo con el cual se contó (30 años) que fue ^{137}Cs , tampoco fue necesario hacer ajuste por decaimiento.

En la figura 2, los valores de K_d obtenidos oscilan entre 10 y 30, valores bastante bajos que reflejan que la *Lemna gibba* no es un buen medio de retención para el trazador analizado.

No se percibe una diferencia notable con respecto a la variación del tamaño de partícula

Conclusiones

En el análisis elemental de las muestras de biosorbente on tamaño de diámetro de partícula $<150\mu\text{m}$ se encontraron los elementos C, K, O, Ca, Cl, Mn, Si, P, Na y S.

En las muestras de biosorbente irradiadas durante 2 horas en la posición SIRCA del reactor, TRIGA MARK III se encontró ^{82}Br , lo cual puede atribuirse a la presencia de plaguicidas en el agua del Río Lerma mostrada en Tultepec, en el Estado de México.

En el análisis EDX realizado con la sonda acoplada al microscopio electrónico de barrido a las muestras de biosorbente, no se encontró Br.

Los valores de K_d obtenidos para la sorción de ^{238}U en *Lemna gibba* son bajos (70-100) y los obtenidos para la sorción de ^{137}Cs son aún más. Encontrándose que no hay una diferencia marcada al realizar el estudio con diferentes tamaños de diámetro de partícula.





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



Bibliografía

1. Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. y Muñoz, J. A., "Equilibrios químicos en bioadsorción", *Revista de Metalurgia*, enero-febrero 43 (1), 29-41, (2007).
2. Muñoz, T. M. C. "Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (*Eleocharis acicularis*) muerta" Tesis para obtener el grado de maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, (2007).
3. Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*, (1990) ,Estados Unidos, CRS Press.
4. Valdivia-Barrientos, M., "Estimación de la biomasa de plantas acuáticas del Curso Alto del Río Lerma", Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca, México, (2011).
5. Qian, J., Zayed, A., Zhu, Y., Yu, M. and Terry, N. 1999. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: III. Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species. *J. Environ. Qual.* 28: 1448-1455.
6. Miretzky, P., Salalegui, A. and Fernández, A. 2006. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere.* 62:247-254.
7. Avila Pérez P. (2001). "Dinámica de metales pesados no esenciales en la interacción Agua-Sedimento-Biota de la presa José Antonio Alzate", Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. UAEMex. México.
8. Bulbulián, S. Ordóñez, R. E. y Fernández V. S. M. Reactores de fisión nuclear de hace miles de millones de años. 2005. Fondo de Cultura Económica, México, D. F.
9. Eskander, S. B., Nour El-dien, F. A., Hoballa, E. M., Hamdy, Kh. "Capability of *Lemna gibba* to biosorb cesium-137 and cobalt-60 from simulated hazardous radioactive waste solutions" *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Science*, 1, p. 148-163 (2011).
10. Overall, R. y Parry, D., "The uptake of uranium by *Eleocharis dulcis* (Chinese water chestnut) in the Ranger Uranium Mine constructed wetland filter", *Environmental Pollution*, 132, p. 3
11. Ahalya, N., Ramachandra, T. and Kanamadi, R. 2005. Biosorption of Heavy Metals. <http://144.16.93.203/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm> (02-09-2005) en Muñoz, T. M. C. "Remoción de metales pesados en aguas residuales utilizando una macrófita acuática (*Eleocharis acicularis*) muerta" Tesis para obtener el grado de maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, (2007).
12. Cook, C.D. y Gut, B. J., *Water plants of the world: A manual for the identification of the genera of freshwater macrophytes*. The Hague, Junk (1974) en Arroyave, M. del P., "La lenteja de agua (*Lemna minor* L): una planta acuática promisoría", *Revista EIA*, 1, p. 33-38 (2004).
13. Marsha I. Sheppard, Donald I. Beals, Denis H. Thibault, Patrick O'Connor. "Soil Nuclid Distribution Coefficients And Their Statistical Distribution", AECL-8364, Canada, (1984) en Hernández T. U. O., Monroy-Guzmán F., Fernández-Ramírez E., Anguiano, A. J., De la Cruz S. E. "Propiedades de adsorción de suelos naturales", *Memorias del 46o Congreso Mexicano de Química*, Querétaro, 10 al 14 de septiembre de 2011.
14. M. L. Zhang, A. Ren, D. Shao, X. Wang., "Effect of fulvic acid and ionic strength on the sorption of radiostrontium on Chinese calcareous soil and its solid components", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 268, p. 33-36 (2006) en Hernández T. U. O., Monroy-Guzmán F., Fernández-Ramírez E., Anguiano, A. J., De la Cruz S. E. "Propiedades de adsorción de suelos naturales", *Memorias del 46o Congreso Mexicano de Química*, Querétaro, 10 al 14 de septiembre de 2011.