

MODELADO BÁSICO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN Y EXTRACCIÓN DE MERCURIO EN MUESTRAS SIMULADAS DE FITORREMEDIACIÓN CON *Phaseolus vulgaris*

Elí Sánchez-González, José Alejandro Baeza-Reyes, Arturo de Jesús García-Mendoza 

Departamento Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México

kunikleto@yahoo.com.mx

● Resumen

Este trabajo propone y desarrolla una metodología para la recuperación de mercurio a partir de biomasa contaminada proveniente de un sistema de fitorremediación, con *Phaseolus vulgaris* como planta acumuladora. Las etapas ensayadas fueron: cultivo, secado, digestión, determinación y extracción. Se ensayaron tres electrodos de disco, oro y carbón vítreo para la determinación de mercurio, así como grafito para la recuperación de mercurio por electrodeposición en condiciones de amortiguamiento múltiple.

Palabras clave: fitorremediación, hidroponía, mercurio, electrorecuperación.

● Abstract

A methodology to recover Hg(II) from *Phaseolus vulgaris* grown in hydroponic conditions. Culture conditions, drying, digestion, quantification and extraction processes were assayed. Three different working electrodes were tested: gold, glassy carbon for the electroanalysis and carbon rods for the electrochemical deposition of Hg(II) from digested plant biomass in buffered media.

Keywords: phytoremediation, hydroponics, mercury, electrorecuperación.

● Introducción

Los metales pesados, los metaloides y los radionuclidos pueden ser inmovilizados por las plantas por medio de fitoestabilización, fitoextracción o fitofiltración /1/. Sin embargo, no se metabolizan, sino que se acumulan en la biomasa /2/, por lo que es necesario diseñar procedimientos de desecho o almacenamiento de esta biomasa contaminada.

Se propone la extracción de los metales presentes con complejantes amables con el medio ambiente en condiciones de amortiguamiento múltiple y la posterior recuperación del metal por vía electroquímica /3/. Este trabajo propone una metodología analítica para la determinación /4/ y extracción de mercurio por vía

electroquímica en muestras simuladas se fitorremediación.

● Materiales y método

Se utilizó un potenciostato modelo 626 Polarecord (Metrohm Brinkmann) y un potenciostato galvanostato modelo PGP201 (Radiometer Copenhagen). Se usaron celdas de vidrio de 5 mL, tres electrodos de disco oro (D = 3 mm), carbón vítreo (D = 3 mm) y grafito (D = 7,5 mm), barras de grafito (D = 2 mm) como electrodos auxiliares y un electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}_{\text{sat.}}||$ construido en el laboratorio.

El cultivo simulado se hizo por hidroponía, usando semillas de frijol negro (*Phaseolus vulgaris*). Se

sembraron lotes de diez semillas, cada una cultivada por separado, en 0,5 g de algodón (sustrato), agregando 5 mL de disolución nutritiva al inicio y 1 mL para el riego diario.

Se colectaron tallos y hojas a los 15 días, tiempo determinado después del cultivo de un lote piloto. Se utilizó la disolución nutritiva propuesta por Hoagland y Arnon (1950) /5/, modificada de acuerdo con los reactivos disponibles en el laboratorio y la cantidad de mercurio necesaria para simular el suelo contaminado.

Las muestras se almacenaron recipientes de plástico hasta su secado en microondas (7 min/lote), se demostró que se obtienen mejores resultados en comparación con el método de secado de polvos con acetona o en estufa. La digestión de las muestras se hizo por vía húmeda con 2 mL de HNO₃ concentrado por 1 g de planta seca, con adiciones de una mezcla 1:1 de ácidos concentrados (HNO₃ y H₂SO₄) cada media hora hasta completar la digestión. El residuo de digestión se llevó a un volumen final de 10,0 mL con HClO₄ 0,1 F.

Se elaboró una curva de calibración para la determinación de mercurio por VCBC sobre electrodo

de carbón vítreo con y sin residuo de digestión para evaluar el efecto de matriz, así como las curvas de calibración por VRA y VDPRA, obteniendo los límites de detección y cuantificación para cada técnica. Se determinó el mercurio acumulado en el lote 7 comparando con el método que refieren las normas /6/, espectrofotometría de absorción atómica.

Los experimentos de electrodeposición se hicieron con un electrodo de disco de grafito, construido para el experimento. Se sumergió el electrodo en una disolución con mercurio mientras se imponía un potencial reductor, se sacó el electrodo y se trazo su voltamperograma en KNO₃ 0,1 F.

● Resultados y discusión

Los lotes levemente contaminados con mercurio se desarrollaron de manera muy similar al lote testigo, mientras que se observa una tendencia desfavorable en los lotes con mayor concentración de mercurio (figura 1). Al parecer el mercurio(II) tendría un efecto de nutriente para la planta, ya que es notable que el crecimiento de las plantas respecto al lote testigo, posiblemente debido a una estimulación en la producción de fitoalexinas /7/.

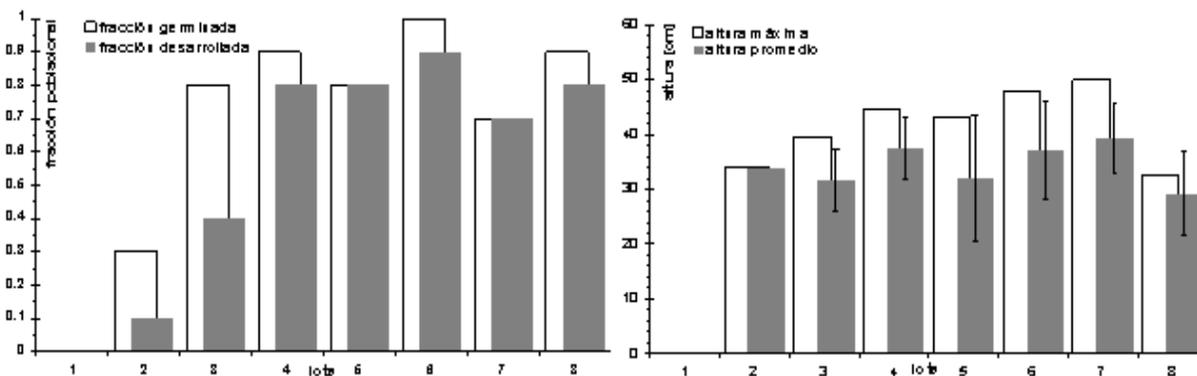


Fig. 1 Fracción poblacional de individuos germinados en comparación con los desarrollados (izquierda) y comparación de la altura alcanzada por los individuos desarrollados de cada lote (derecha), a los quince días regados con la disoln. Hoagland-Arnon y diferentes concentraciones de mercurio(II) en cada lote: 1-100 mF, 2-10 mF, 3-1mF, 4-100 µF, 5-10 µF, 6-1µF, 7-0,1 µF y 8-testigo.

Se realizó una curva de calibración por adiciones estándar es sobre el electrodo de carbón vítreo en HClO₄ 0,1 F por VCBC (voltamperometría cíclica de barrido catódico) como se muestra en la figura 2. El pico de oxidación aparece bien definido a diferencia del pico de reducción que se asemeja a

una onda, esto tal vez debido a un efecto de nucleación en el depósito de mercurio.

Cuando se agrega matriz de digestión, el aumento de la señal de oxidación disminuye, y desaparece la señal de reducción, por lo que se decidió monitorear solo la señal de oxidación.

Se hicieron los ensayos por VRA (voltamperometría de redisolución anódica) sobre carbón vítreo, para lo cual

se probaron varios tiempos de depósito antes de escoger los 15 min que se usaron en todos los experimentos.

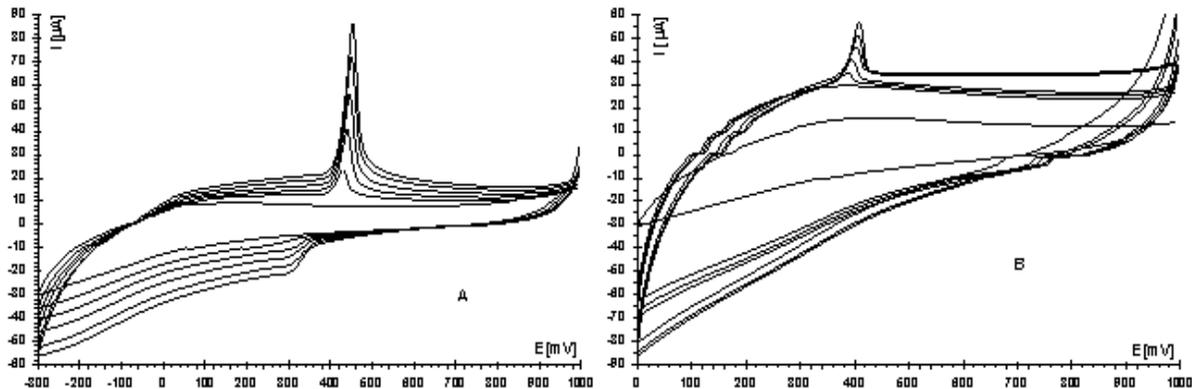


Fig. 2 Voltamperogramas de una calibración de mercurio(II) por VCBC con un electrodo de carbón vítreo en HClO_4 0,1 mol/L por adiciones estándar. A: 40-200 ppm y B: 33-166ppm en presencia de matriz de digestión.

Se probó el electrodo de oro directamente con VDPRA (voltamperometría diferencial de pulsos de redisolución anódica), ya que de exponerlo a concentraciones mayores de mercurio tendríamos la formación de amalgamas (tabla 1).

condiciones ácidas (figura 3). Para las muestras digeridas se obtuvo una señal reversible cerca de 400 mV probablemente hierro u otro metal interferente.

TABLA 1. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ENSAYADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO(II) EN HClO_4 0,1 F, LAS DOS PRIMERAS EN UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO Y LA ÚLTIMA PARA ORO

Técnica	IC [ppm]	r^2	LD	LC
VCBC	33-166	0,9855	22	73
VRA	0,4-2,8	0,9956	0,19	0,62
VDPRA	0,02-0,10	0,9912	0,01	0,04

(IC: intervalo de concentración, LD: límite de detección y LC: límite de cuantificación)

En la determinación de mercurio para el lote 7 se obtuvieron 0,526 mg/kg (mercurio en masa seca), que concuerda con la cantidad determinada por espectrofotometría de absorción atómica 0,406 mg/kg. El mercurio en el lote 6 fue de 1,65 mg/kg, y para el lote 5 de 18,49 mg/kg, coherente con el aumento en la concentración de mercurio de la disolución nutritiva.

Se probaron diferentes condiciones de electrodeposición de mercurio sobre grafito, obteniendo dos señales de oxidación alrededor de 250 mV y 675 mV, dando mejores resultados con cloruros y

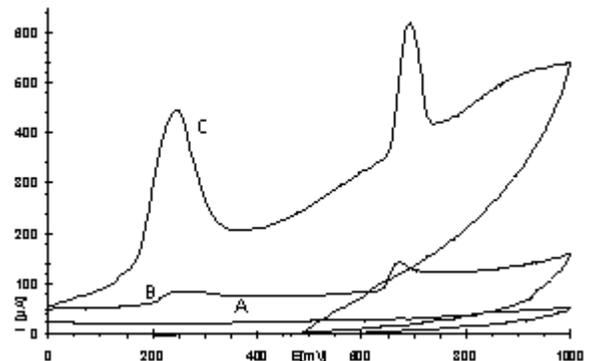


Fig. 3 Voltamperogramas del electrodeposito de mercurio sobre un electrodo grafito en KNO_3 0,1 F, imponiendo -1,0 V por 15 min en una disolución con 60 ppm de mercurio(II). A: electrodo sin depósito, B: depósito en NaCl 1 F y C: depósito en NaCl 0,5 F/HCl 0,5 F.

Conclusiones

Se logró estimar el intervalo de concentración donde se encuentra el límite de tolerancia de *Phaseolus vulgaris* al mercurio(II), alrededor 10 000 mg/kg.

Se obtuvieron los límites de detección y cuantificación para las técnicas utilizadas en la determinación de mercurio. Se logró determinar la concentración en las muestras simuladas, obteniendo resultados de acorde con los de absorción atómica.

Se lograron determinar las condiciones para el electrodepósito de mercurio, demostrando la viabilidad de la metodología propuesta.

Agradecimientos

Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química de la UNAM (CoCoCol) y la sección 024 de la AAPAUNAM por el apoyo otorgado a través de la cátedra Alberto Urbina del Raso 2010-2.



Bibliografía

1. SALT, D. E. *et al.* "Phytoremediation: a Novel Strategy for Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants". *Biotechnology* 13 (1995) 468-474.
2. EHSAN, M. *et al.* "Contamination Time Effect on Plant Available Fractions of Cadmium and Zinc in Mexican Clay Loam Soil". *Journal of Applied Sciences* 7 (2007) 2380-2384.
3. MAYÉN-MONDRAGÓN, R., J. G. IBAÑEZ, R. C. VÁZQUEZ, A. BAEZA and M. T. "Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel-Cadmium Battery Solutions". *Water Air Soil Pollut.* 194 (2008) 45-55.
4. ANDREWS, Richard W., John H. LAROCHELLE and Dennis C. JOHNSON. "Determination of Trace Mercury(II) in 0.1 M Perchloric Acid by Differential Pulse Stripping Voltammetry at a Rotating Gold Disc Electrode". *Anal. Chem.* 48 (1976) 212-214.
5. HOAGLAND, D. R. and D. I. ARNON *The Water Culture Method for Growing Plants without Soil*. University of California, Berkeley (1950), The College of Agriculture, Agricultural Experiment Station (Circular; 347).
6. NOM-117-SSA1-1994. "Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica". *Norma Oficial Mexicana*. (1994).
7. HARGREAVES, J. A. Investigations into the Mechanism of Mercuric Chloride Stimulated Phytoalexin Accumulation in *Phaseolus vulgaris* and *Pisum sativum*". *Physiological Plant Pathology* 15 (1979) 279-287.