

Caracterización química de *Lemna* o Lenteja de Agua del Lago Titicaca mediante análisis por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva

Olivera Paula^{1,*}, Quispe Guido²

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ingeniería Civil y Arquitectura E.P. de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Nacional del Altiplano, Av. Sesquicentenario N° 1150 Puno, Perú

Resumen

El objetivo de este trabajo ha sido la caracterización química de la *Lemna* o lenteja de agua existente en las aguas superficiales del Lago Titicaca, las muestras han sido sometidas a un riguroso proceso de limpieza, secado, triturado y molido en un mortero de ágata y comprimido en pastillas de 25 mm de diámetro, en una prensa hidráulica. Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) dispersivo en energía utilizando dos sistemas de FRX, uno con Fuentes radiactivas y otro con un tubo de rayos X con Gadolinio y un conjunto de blancos secundarios como fuentes de excitación, para la determinación de los elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ba, Pb en su composición química.

Palabras clave: Lemna, Fluorescencia de Rayos X, caracterización química

Chemical characterization of *Lemna* or “Lenteja de Agua” from Titicaca Lake by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique

Abstract

The objective of this work has been the chemical characterization of the *Lemna* or “lenteja de agua”, existing in the superficial water of the Lake Titicaca, the samples have been submitted to a rigorous process of cleaning, drying, crushing and shattering in a mortar of agate and pelletized to a 25 mm diameter into a hydraulic press. The samples were analyzed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) technique, utilizing two XRF systems, one with radioactive Sources and another with an X-rays tube with Gadolinium and an assembly of secondary targets as excitation sources. The elements Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ba, Pb were determined in its chemical composition.

Keywords: Lemna, X Ray Fluorescence, Chemical characterization

1. Introducción

La *Lemna* comúnmente llamado “Lenteja de agua” crece y flota sobre la superficie de lagos, pantanos y cursos de aguas muy lentas, tiene una gran capacidad de absorción de Fósforo y Nitrógeno; su proliferación viene siendo un gran problema de contaminación para la bahía del Lago Titicaca de Puno, por cuanto impide el ingreso de la luz solar a las profundidades de sus aguas reduciendo el crecimiento de las especies fotosintetizadoras [1,2].

En la actualidad hay pocos estudios realizados sobre este material, por lo tanto hay poca información sobre su composición química; por esa razón, empleamos la Fluorescencia de Rayos X que es una técnica

analítica multielemental muy poderosa, que en los últimos tiempos ha venido cobrando importancia debido a su gran sensibilidad para detectar y diferenciar la presencia de elementos químicos a muy bajas concentraciones en muestras de matriz orgánica [3].

El objetivo de este trabajo ha sido la caracterización química de la *Lemna* o lenteja de agua presente en las aguas superficiales del Lago Titicaca, que permita sugerir algún tipo de aplicación o uso de este vegetal en beneficio de la comunidad y paralelamente limpiar las superficies de agua afectadas.

Se utiliza la técnica de Fluorescencia de

* Correspondencia autor: polivera@ipen.gob.pe

Rayos X dispersivo en energía en dos modalidades de trabajo, para luego evaluar los factores que intervienen en la obtención de un buen resultado analítico al analizar una muestra vegetal mediante esta técnica; la fuente de excitación, la geometría de irradiación, el sistema de espectrometría de rayos X utilizado para la detección y conteo, el ambiente de irradiación/medición y el uso de un material de referencia adecuado que juegan un papel fundamental en la obtención de resultados confiables.

2. Metodología Experimental

2.1 Muestreo

Se ha tomado muestras de *Lemna* de las orillas del Lago Titicaca, en la ciudad de Puno, tal como se señala en la fotografía satelital de la Figura 1 y cuya descripción de los lugares están detallados en la Tabla 1.



Figura 1. Foto satelital de la bahía de Puno mostrando los puntos de muestreo.

2.2 Preparación de las muestras

Cada una de las muestras fue lavada minuciosamente con agua destilada para retirar las partículas del agua del Lago, luego fueron secadas individualmente a 60°C por 24 horas, trituradas y molidas en un mortero de ágata, comprimidas en forma de pastillas a una presión de 10 ton por 5 minutos en una prensa hidráulica. Las pastillas fueron preparadas de 25 mm de diámetro y con una densidad másica de 0,204 g/cm².

Tabla 1. Lugares de muestreo.

<i>Punto de muestreo</i>	<i>Descripción del Lugar</i>
3	Orillas del malecón, bahía exterior de Puno (a unos 500 metros de la Universidad Nacional del Altiplano).
4	Orillas del desfogue de la calle Lampa, bahía interior de Puno.
5	Bahía interior de Puno, bajando calle Candelaria a unos metros de la costanera.
7	Bahía interior de Puno, bajando la Av. Titicaca.
8	Puerto bahía exterior de Puno, muelle Banquero.
10	Bahía interior de Puno, cerca al Puerto principal bahía exterior de Puno, muelle lacustre.



Figura 2. Material de referencia, preparadas en la misma forma que las muestras para determinar el error relativo de los resultados obtenidos.

2.3 Irradiación y medición

La irradiación, medición y toma de datos han sido realizados en dos sistemas de Fluorescencia de rayos X dispersivo en energía, uno con tubo de rayos X con ánodo de Gadolinio y un set de blancos secundarios como fuentes de excitación, dispuestos tal como se muestra en la Figura 3 y el otro con fuentes radiactivas de Cd-109 (5 mCi) y Am-241 (25 mCi) [2] como fuentes de excitación, mostrado en la Figura 4. La adquisición de datos se llevó a cabo con sistemas de espectrometría de alta resolución para rayos X; el primero constituido principalmente por un detector semiconductor de Si(Li) marca CANBERRA Modelo SL 30165 (Resolución: 165 eV para 5.89 keV) y un Analizador Multicanal PCAII The Nucleus, y el segundo por un sistema de FRX modelo Epsilon 5 constituido por un tubo de rayos X con Gd como blanco y un set de blancos secundarios (Al, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag, Al₂O₃) como fuente de excitación y un sistema de espectrometría de alta resolución para rayos X, constituido por un detector semiconductor, de ULEGe marca

CANBERRA Modelo GUL0035P (Resolución: 145 eV para 5.89 keV) con un Analizador Multicanal Genie 2000.

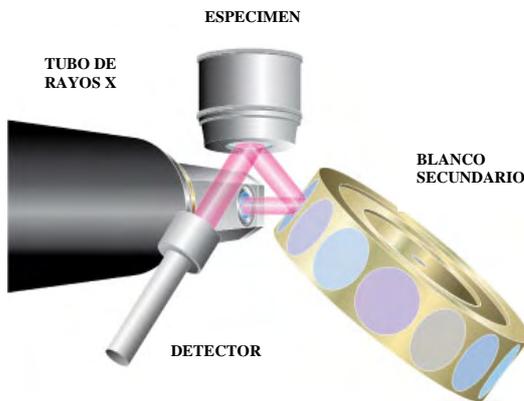


Figura 3. Geometría de Irradiación Tubo de rayos X – Blanco secundario – muestra – Detector.

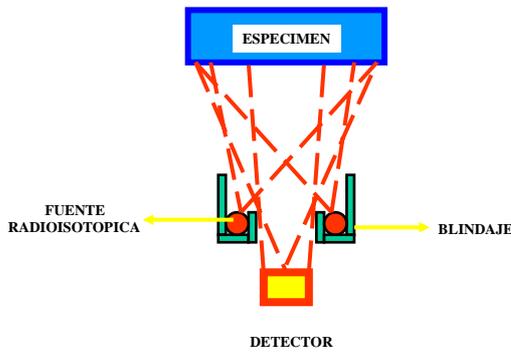


Figura 4. Geometría de irradiación. Fuente Radiactiva – Muestra – Detector.

2.4 Evaluación de espectros y determinación cuantitativa

La evaluación de los espectros, identificación de los elementos presentes en las muestras y la cuantificación de las mismas se hizo utilizando el Software Quantitative X Ray Analysis System (QXAS) proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica, se aplicó el método de sensibilidad elemental del programa IAEA-AXIL-QXAS para la cuantificación de los elementos, en el primer caso[4] y en el segundo el software del equipo para la evaluación de espectros y un método de regresión para la determinación cuantitativa.

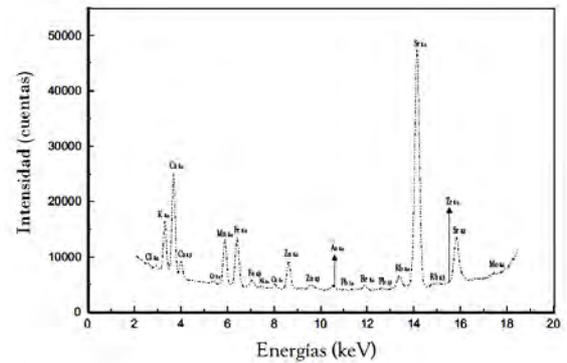
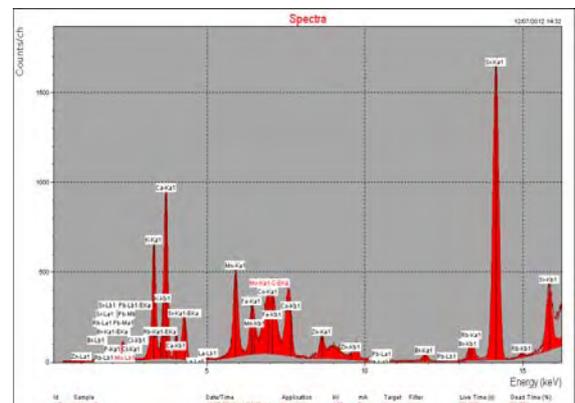
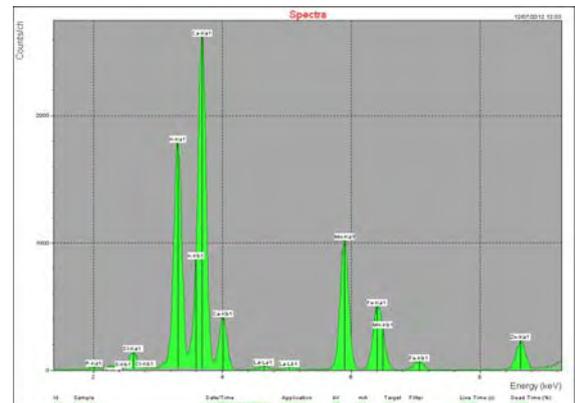
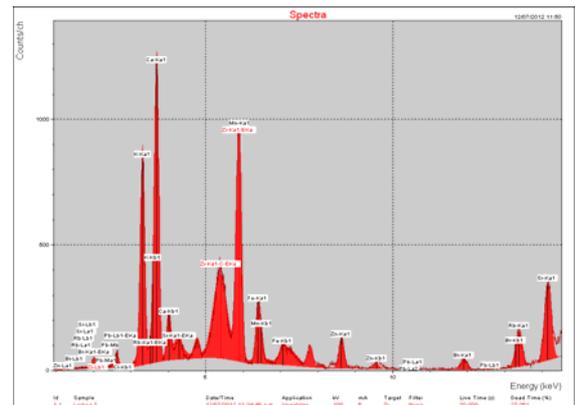


Figura 5. Espectro FRX de lemna (muestra 10) obtenido con una fuente Cd-109 [5].



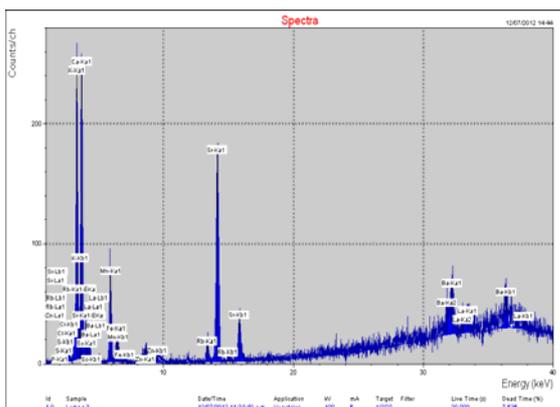


Figura 6. Espectros de FRXDE de una de las muestras analizadas en el sistema de FRX EPSILON 5.

3. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos de la caracterización de la *Lemna* con ambos sistemas, son presentados en la Tabla 2 y graficados en la Figura 7; de allí se puede observar que:

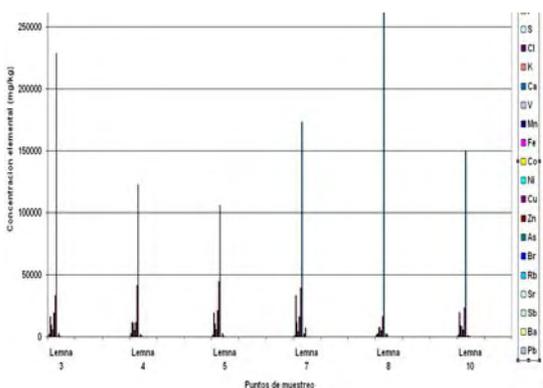


Figura 7. Composición elemental en cada punto de muestreo.

- Los puntos de muestreo 3 y 8 presentan mayor concentración de Ca y Sr.
- La concentración más baja de Cl y K se obtiene en el punto 8 de muestreo seguido por el punto 10. En los demás puntos de muestreo se hallaron concentraciones parejas.

Por otro lado, los factores determinantes que se deben tener en cuenta para la obtención de un buen resultado analítico, al analizar una muestra vegetal mediante la técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X dispersivo en energía, son: la fuente de excitación, la geometría de irradiación, el sistema de espectrometría de rayos X utilizado para la detección [3, 5, 6], el ambiente de irradiación/medición y el uso de un material de referencia adecuado juegan un papel fundamental en este objetivo [7]. Esto

se puede corroborar observando los resultados obtenidos con ambos sistemas de FRXED con diferentes materiales de referencia, debidamente certificados tal como se muestran en las Tablas 3 y 4. Los límites de detección son ampliamente favorecidos en un sistema con vacío como es el caso del EPSILON 5, así como el número de elementos posibles de determinar.

4. Conclusiones

Mediante la técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X se ha podido determinar los elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ba, Pb en la composición química de la *Lemna* secada a 60 °C; sin embargo, para hacer un estudio más detallado es necesario incrementar puntos de muestreo, así como incluir análisis del agua y sedimentos del entorno.

Los factores determinantes para la obtención de un buen resultado analítico al trabajar con muestras vegetales, mediante la técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X dispersivo en energía, son la fuente de excitación, la geometría de irradiación, el sistema de espectrometría de rayos X utilizado para la detección, el ambiente de irradiación/medición y el uso de un material de referencia.

5. Agradecimientos

A los ingenieros Teófilo Donaires Flores y Germán Quille Calizaya de la Facultad de Ing. Química de la Universidad Nacional del Altiplano-Puno, por su valioso apoyo en el proceso de toma de muestras.

6. Bibliografía

- [1]. Autoridad Binacional Autónoma de Lago Titicaca-ALT. Resultados de la Implementación de la Cosecha Mecánica de *Lemna* y Aireación de las Aguas de la Bahía de Puno. [Informe Técnico]. Puno; 2011.
- [2]. Canales-Gutiérrez A. Evaluación de la biomasa y manejo de *Lemna gibba* (Lenteja de Agua) en la Bahía Interior del Lago Titicaca, Puno. *Ecología Aplicada*. 2010; 9(2):91-99
- [3]. Van Grieken R, Markowicz A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2nd Edition; 2002.

[4]. Quispe Lima G. Análisis Espectral de *Lemna spp* "Lenteja de agua" por el Método de Fluorescencia de Rayos X. [Tesis para optar el título profesional de Lic. en Ciencias Físico Matemáticas]. Puno, Perú: Universidad Nacional del Altiplano; 2011.

[5]. Beckhoff B, Kanngießer B, Langhoff N, Wedell R, Wolff H. Practice of X-Ray Fluorescence Analysis. 1st Edition: Springer, Germany, 1st edition; 2006.

[6]. Tertian F, Claisse R. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis.

1st Edition British Library Cataloguing. New York: Heyden & Son; 1982.

[7]. Montalvo Balarezo O, Olivera de Lescano O, Rivera Castilla D. Análisis multielemental de restos óseos por fluorescencia de rayos X para la reconstrucción de dietas del período temprano en la cultura Lima. Boletín de la Sociedad Química del Perú. 1998; 64(2):133-144.

Tabla 2. Resultados de la caracterización de la *Lemna* analizada por ambos sistemas.

Elemento	Concentración (mg/kg)											
	Lemna 3		Lemna 4		Lemna 5		Lemna 7		Lemna 8		Lemna 10	
Al	1982	± 925	2426	± 1162	1712	± 752	1235	± 1003	1495	± 299	1505	± 227
Si	16362	± 5537	11449	± 3788	19027	± 13489	33391	± 6828	2290	± 125	19735	± 3247
P	9806	± 983	11288	± 1032	10431	± 67	11699	± 1015	7589	± 175	8908	± 723
S	5318	± 226	5070	± 93	5461	± 67	4130	± 164	7539	± 45	8151	± 381
Cl	19285	± 1126	11430	± 137	21171	± 516	16139	± 23	4813	± 39	5394	± 177
K	33251	± 769	41452	± 392	44639.5	± 719.8	39408.5	± 521	15937.4	± 142.3	23289	± 380
Ca	228519	± 2384	122674	± 2805	105667	± 1965	172823	± 5533	285525	± 4907	149937	± 3743
V					24	± 4					10	± 3
Mn	2394	233	1804	41	2493	10	2394	115	2416	4	980	16
Fe	451	± 17	729	± 50	391	± 9	7251	± 207	1275	± 21	431	± 3
Co	1.3	± 0.3	2.9	± 0.2	2.2	± 0.2	3.0	± 0.1			2.2	± 0.3
Ni	0.5	± 0.03	2.8	± 0.03	2.4	± 0.6	1.8	± 1.9	1.0	± 0.7	3.2	± 1.2
Cu	1.4	± 0.1	2.2	± 0.1	2.7	± 0.2	2.9	± 0.1	1.3	± 0.04	2.7	± 0.5
Zn	71	± 0	91	± 2	75	± 1	126	± 4	69	± 2	105	± 2
As	1.6	± 0.1	1.4	± 0.2	1.4	± 0.1	1.1	± 0.1	1.5	± 0.0	1.5	± 0.2
Br	12	± 0.2	13	± 0.04	13	± 0.01	13	± 0.1	12	± 0.1	10	± 0.2
Rb	35	± 2	20	± 0.05	21	± 0.7	18	± 0.8	18	± 0.3	13	± 1
Sr	121	± 5	66	± 5	68	± 5	79	± 5	135	± 6	78	± 5
Sb	0.056	± 0.055	0.063	± 0.036	0.074	± 0	0.064	± 0.006	0.987	± 0.074	0.074	± 0.006
Ba	91	± 51.39	66	± 3.061	74	± 12.65	88	± 10.81	71	± 34.05	41	± 10.3
Pb							1.2	± 0.2				

Tabla 3. Resultados obtenidos del análisis de material de referencia en un sistema de FRXDE con Fuentes radiactivas y en ambiente atmosférico.

<i>Elemento</i>	<i>Valor Determinado</i>			<i>Valor Certificado.</i>	<i>Error %</i>	<i>Material de Referencia</i>	<i>Limite de detección</i>
K (%)	4.5	±	0.1	3.8	18.2	Grass PTXRFIAEA06	528
Ca (%)	6722	±	357	5411	24	Grass PTXRFIAEA06	106
Mn (ppm)	51	±	4	63	-19	Liquen-IAEA 336	12
Fe (ppm)	455	±	12	497	-8	Alga IAEA 392	6
Ni (ppm)	10	±	1	7	49	Grass PTXRFIAEA06	0.2
Cu (ppm)	29	±	1	23	25	Alga IAEA 392	1
Zn (ppm)	97	±	3	128.0	-24.2	Alga IAEA 392	2
As (ppm)	LLD			0.63		Liquen-IAEA 336	2
Br (ppm)	11	±	0.4	12.4	-8.6	Grass PTXRFIAEA06	1
Rb (ppm)	7	±	0.3	6.3	13.6	Grass PTXRFIAEA06	0.5
Sr (ppm)	8	±	0.3	9.3	-14.5	Liquen-IAEA 336	1
Mo (ppm)	8	±	0.3	6	42	Grass PTXRFIAEA06	0.1
Ba (ppm)	43	±	3	19.1	126	Grass PTXRFIAEA06	1.3
Pb (ppm)	7.9	±	0.5	6.5	21.5	Grass PTXRFIAEA06	1

Tabla 4. Resultados obtenidos del análisis de material de referencia en un sistema de FRXDE con tubo de Gd y blancos secundarios y en ambiente de vacío.

<i>Elemento</i>	<i>Valor Determinado</i>			<i>Valor Certificado</i>	<i>Error %</i>	<i>Material de Referencia</i>	<i>Limite de Detección</i>
Al	650	±	67	680	-4.4	Liquen-IAEA 336	350
Si	10000	±	1234	10700	-6.5	Grass PTXRFIAEA06	212
P	547	±	104	610	-10.4	Liquen-IAEA 336	112
S	3963	±	0	3623	9.4	Grass PTXRFIAEA06	292
Cl	6393	±	421	6240	2.4	Grass PTXRFIAEA06	290
K	38255	±	508	37769	1.3	Grass PTXRFIAEA06	126
Ca	5335	±	221	5411	-1.4	Grass PTXRFIAEA06	113
V	1.5	±	0.7	1.5	-0.7	Liquen-IAEA 336	0.7
Mn	51		4	63	-19	Liquen-IAEA 336	1.4
Fe	513	±	13	497	3.3	Alga IAEA 392	1.6
Co	3.2	±	0.04	3.3	-2.7	Alga IAEA 392	0.8
Ni	6.5	±	0.1	6.7	-3.0	Grass PTXRFIAEA06	1.4
Cu	3.9	±	0.7	3.6	7.4	Liquen-IAEA 336	0.8
Zn	125	±	0.2	128	-2.6	Alga IAEA 392	1.2
As	0.64	±	0.03	0.63	1.9	Liquen-IAEA 336	0.3
Br	12.9	±	0.3	12.9	0.2	Liquen-IAEA 336	0.7
Rb	5.6	±	0.4	6.3	-9.9	Grass PTXRFIAEA06	0.6
Sr	7.8	±	0.3	7.9	-1.7	Grass PTXRFIAEA06	0.4
Sb	0.068	±	0	0.073	-6.85	Liquen-IAEA 336	0.04
Ba	19.5	±	0.04	19.1	2	Grass PTXRFIAEA06	3.3
Pb	6.083	±	0.786	6.5	-6.4	Grass PTXRFIAEA06	0.8