

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**



**Determinación de Metales Pesados y Surfactantes
Alquilbencénicos en Sedimentos del Lago de Petén Itzá.**

Artículo Científico.

Presentado por :

Julio Roberto Juárez Pernillo.
Autor

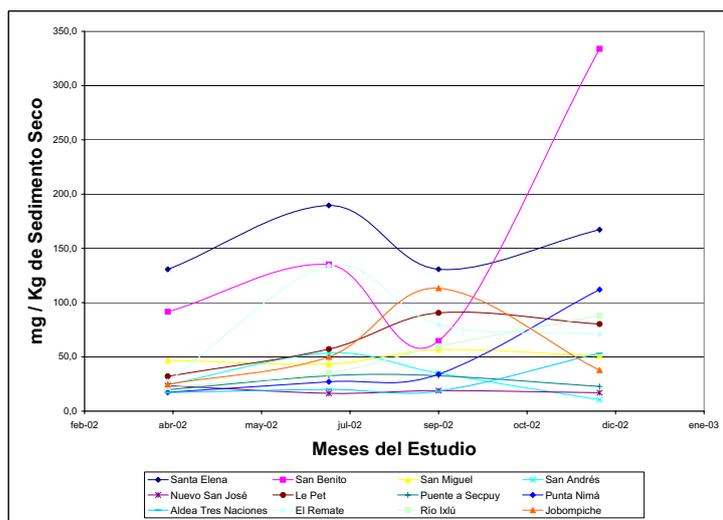
Lic. Bessie Evelyn Oliva
Co-Autora

Guatemala, viernes 19 de mayo de 2006.-

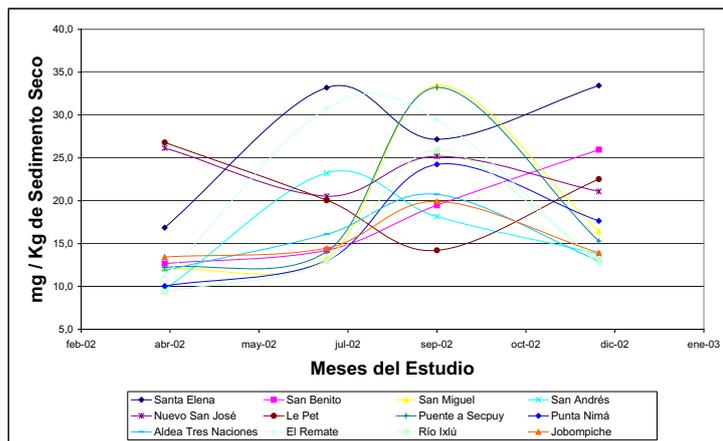
INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
3. ANTECEDENTES.....	4
4. JUSTIFICACIÓN.....	55
5. OBJETIVOS.....	56
6. HIPOTESIS.....	57
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	58
8. RESULTADOS.....	66
9. DISCUSIÓN.....	88
10. CONCLUSIONES.....	94
11. RECOMENDACIONES.....	96
12. REFERENCIAS.....	97
13. ANEXOS.....	100

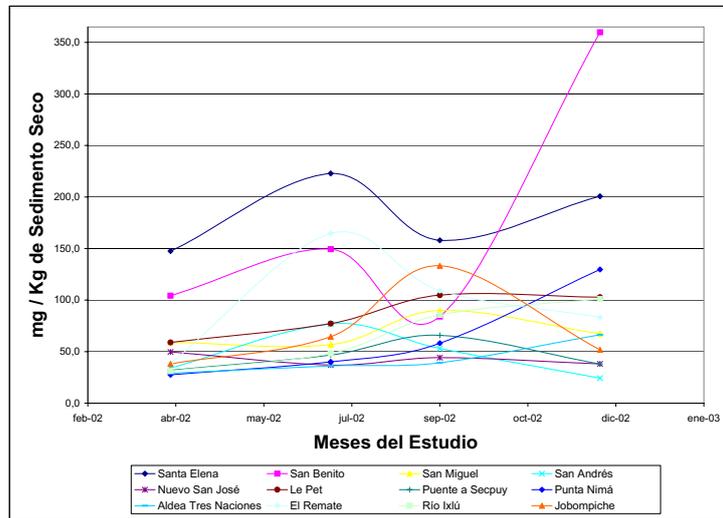
4.13.3 Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Alquilbencénsulfonatos Lineales (LAS) en Sedimentos:



4.13.4 Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Nonilfenol (NP) y Nonilfenolpolietoxilatos (NPEO) en Sedimentos:



4.13.5 Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Surfactantes Totales Estudiados en Sedimentos:

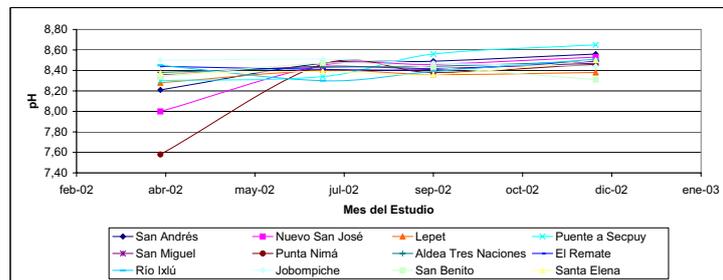


4.14 Parámetros Físicoquímicos en Aguas Superficiales

8.4.1.1 Tabla de Resultados de pH en Aguas Superficiales:

Pt.	Nombre	pH				PROMEDIO GENERAL POR LOCALIDAD
		abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	
1	San Andrés	8,21	8,47	8,49	8,56	8,43 ± 0,05
2	Nuevo San José	8,00	8,45	8,46	8,53	
3	Lepet	8,28	8,40	8,36	8,38	
4	Puento a Secpuy	8,30	8,34	8,56	8,65	
5	San Miguel	8,36	8,44	8,42	8,47	
6	Punta Nimá	7,58	8,46	8,38	8,46	
7	Aldea Tres Naciones	8,38	8,43	8,44	8,49	
8	El Remate	8,44	8,41	8,41	8,49	
9	Rio Ixlú	8,45	8,30	8,39	8,51	
10	Jobompiche	8,50	8,51	8,47	8,44	
11	San Benito	8,34	8,47	8,43	8,31	
12	Santa Elena	8,37	8,39	8,36	8,50	
PROM.TOT.:					8,40 ± 0,05	

8.4.1.2 Tabla de Resultados de pH en Aguas Superficiales:

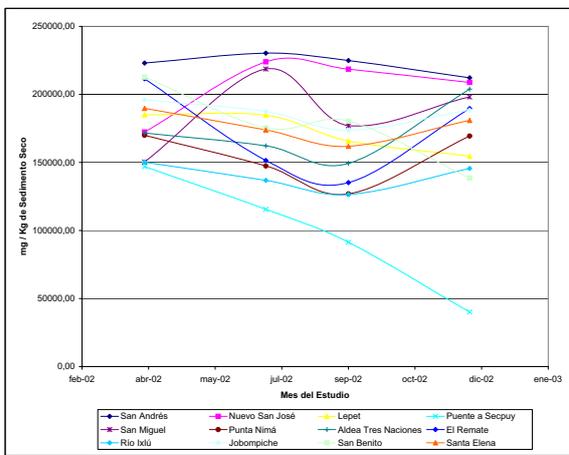


4.9 Resultados de Concentración de Calcio en Sedimentos

4.9.1 Tabla de Resultados de Concentración de Calcio en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO
	abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	GENERAL POR LOCALIDAD
1 San Andrés	223953.15	230343.80	224992.80	212224.11	222630.96 ± 0.05
2 Nuevo San José	172415.52	223950.00	218584.69	208826.75	205944.24 ± 0.05
3 Lepet	185072.39	184712.10	165891.71	154589.85	172556.52 ± 0.05
4 Puente a Secpuy	148985.43	118590.65	91339.98	40091.98	98504.51 ± 0.05
5 San Miguel	150350.00	218776.13	177055.24	188153.69	186959.27 ± 0.05
6 Punta Nimá	169985.02	147461.52	128922.31	169445.00	153448.46 ± 0.05
7 Aldea Tres Naciones	171648.51	162236.43	149335.07	203894.16	171778.54 ± 0.05
8 El Remate	211528.85	151433.69	132717.39	189890.00	171944.96 ± 0.05
9 Río Ixú	150159.27	136849.47	128448.26	145570.89	139756.97 ± 0.05
10 Jobompiche	198038.32	187456.27	173687.93	188486.12	186412.16 ± 0.05
11 San Benito	212773.39	175400.00	180456.99	138597.54	178306.73 ± 0.05
12 Santa Elena	189757.84	173915.22	161917.10	180910.54	176625.17 ± 0.05
PROM.TOT. =					171872.37 ± 0.05

4.9.2 Gráfica de Resultados de Concentración de Calcio en Sedimentos:

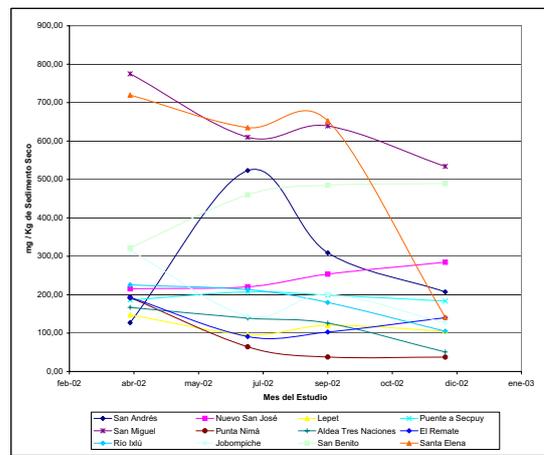


4.11 Resultados de Concentración de Fósforo en Sedimentos

4.11.1 Tabla de Resultados de Concentración de Fósforo en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO
	abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	GENERAL POR LOCALIDAD
1 San Andrés	127.13	523.17	309.04	207.23	291.64 ± 0.05
2 Nuevo San José	215.46	220.50	253.52	284.61	243.52 ± 0.05
3 Lepet	147.28	95.80	120.25	105.15	117.12 ± 0.05
4 Puente a Sec	186.16	207.38	188.89	183.46	193.97 ± 0.05
5 San Miguel	775.00	609.94	639.50	639.50	639.54 ± 0.05
6 Punta Nimá	192.40	64.46	37.80	37.53	83.05 ± 0.05
7 Aldea Tres Naciones	166.89	138.90	125.89	50.32	126.89 ± 0.05
8 El Remate	192.98	91.10	102.67	140.00	131.69 ± 0.05
9 Río Ixú	225.46	213.27	179.78	104.98	180.87 ± 0.05
10 Jobompiche	315.84	144.43	201.09	126.32	197.04 ± 0.05
11 San Benito	322.68	460.00	484.87	489.46	438.10 ± 0.05
12 Santa Elena	719.53	634.87	652.65	141.27	537.08 ± 0.05
PROM.TOT. =					264.61 ± 0.05

4.11.2 Gráfica de Resultados de Concentración de Fósforo en Sedimentos:

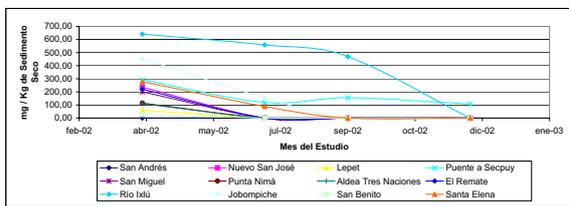


4.10 Resultados de Concentración de Potasio en Sedimentos

4.10.1 Tabla de Resultados de Concentración de Potasio en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO
	abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	GENERAL POR LOCALIDAD
1 San Andrés	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 ± 0.05
2 Nuevo San José	235.95	0.00	0.00	0.00	235.95 ± 0.05
3 Lepet	59.91	0.00	0.00	0.00	59.91 ± 0.05
4 Puente a Secpuy	291.48	119.43	155.24	107.48	168.41 ± 0.05
5 San Miguel	200.50	0.00	0.00	0.00	200.50 ± 0.05
6 Punta Nimá	114.44	0.00	0.00	0.00	114.44 ± 0.05
7 Aldea Tres Naciones	109.47	0.00	0.00	0.00	109.47 ± 0.05
8 El Remate	219.98	0.00	0.00	0.00	219.98 ± 0.05
9 Río Ixú	642.05	559.39	469.44	0.00	556.96 ± 0.05
10 Jobompiche	454.05	154.92	0.00	0.00	304.48 ± 0.05
11 San Benito	26.67	0.00	0.00	0.00	26.67 ± 0.05
12 Santa Elena	277.59	88.98	0.00	0.00	183.19 ± 0.05
PROM.TOT. =					198.18 ± 0.05

4.10.2 Gráfica de Resultados de Concentración de Potasio en Sedimentos:

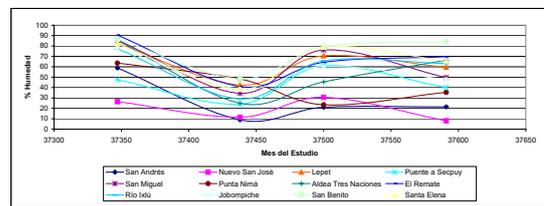


4.12 Resultados de Porosidad en Sedimentos

4.12.1 Tabla de Resultados de Porosidad en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO
	abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	GENERAL POR LOCALIDAD
1 San Andrés	58.88	8.97	21.06	21.48	27.89 ± 0.5
2 Nuevo San José	26.44	11.50	30.65	8.09	19.17 ± 0.5
3 Lepet	82.22	42.41	70.62	59.58	63.71 ± 0.5
4 Puente a Sec	47.53	23.95	61.11	40.14	43.18 ± 0.5
5 San Miguel	65.77	34.52	78.21	49.73	61.96 ± 0.5
6 Punta Nimá	63.55	48.21	23.46	35.44	42.67 ± 0.5
7 Aldea Tres Naciones	85.32	24.92	45.44	66.38	55.51 ± 0.5
8 El Remate	90.37	40.91	64.33	69.70	66.33 ± 0.5
9 Río Ixú	77.37	29.12	65.73	63.17	58.85 ± 0.5
10 Jobompiche	78.04	38.51	60.38	48.05	56.25 ± 0.5
11 San Benito	86.02	48.32	79.11	83.98	74.48 ± 0.5
12 Santa Elena	82.16	38.24	78.82	65.88	66.22 ± 0.5
PROM.TOT. =					52.98 ± 0.5

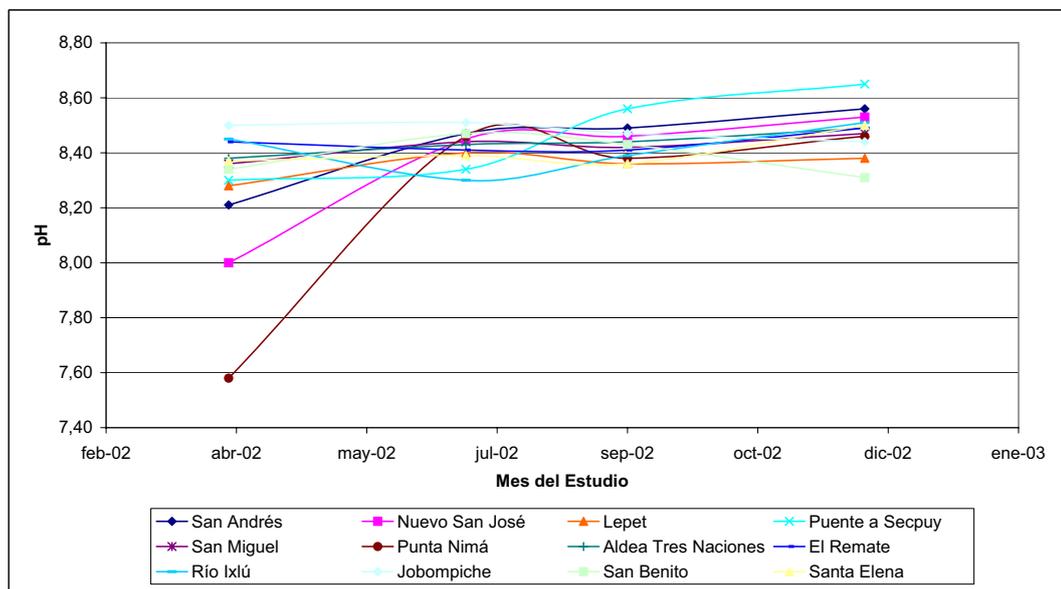
4.12.2 Gráfica de Resultados de Porosidad en Sedimentos:



8.4.1.1 Tabla de Resultados de pH en Aguas Superficiales:

Pt.	Nombre	pH				PROMEDIO GENERAL POR LOCALIDAD
		abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	
1	San Andrés	8,21	8,47	8,49	8,56	8,43 ± 0,05
2	Nuevo San José	8,00	8,45	8,46	8,53	8,36 ± 0,05
3	Lepet	8,28	8,40	8,36	8,38	8,36 ± 0,05
4	Puente a Secpuy	8,30	8,34	8,56	8,65	8,46 ± 0,05
5	San Miguel	8,36	8,44	8,42	8,47	8,42 ± 0,05
6	Punta Nimá	7,58	8,46	8,38	8,46	8,22 ± 0,05
7	Aldea Tres Naciones	8,38	8,43	8,44	8,49	8,44 ± 0,05
8	El Remate	8,44	8,41	8,41	8,49	8,44 ± 0,05
9	Río Ixlú	8,45	8,30	8,39	8,51	8,41 ± 0,05
10	Jobompiche	8,50	8,51	8,47	8,44	8,48 ± 0,05
11	San Benito	8,34	8,47	8,43	8,31	8,39 ± 0,05
12	Santa Elena	8,37	8,39	8,36	8,50	8,41 ± 0,05
PROM.TOT.:					8,40 ± 0,05	

8.4.1.2 Tabla de Resultados de pH en Aguas Superficiales:



1. RESUMEN

En el presente trabajo, se presentan los resultados de los análisis efectuados sobre muestras de sedimento superficial del lago de Petén Itzá de doce puntos selectos, durante el periodo de abril a diciembre de 2002. Los análisis consistieron en la medición de las concentraciones de metales pesados: cromo (4.79 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), cadmio (2.36 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), cobre (46.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), plomo (41.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), hierro (2904.30 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), manganeso (124.57 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), y zinc (57.42 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*); metales alcalinos y alcalinotérreos: magnesio (5203.29 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), calcio (171872.37 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), y potasio (198.18 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*); y el nutriente limitante fósforo (264.61 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), medidos por la técnica de absorción atómica. Los análisis comprendieron además la cuantificación de surfactantes alquilbencensulfónicos lineales (LAS), de la serie homóloga de 10 a 13 carbonos (63.5 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco*), y de surfactantes nonilfenólicos (nonilfenolpolietoxilato de sodio (NPEO) y nonilfenol (NP) (18.9 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco*), por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño. Se incluyen además los parámetros fisicoquímicos pH ($8.40 \pm 0.05^*$), temperatura (29.8 ± 0.5 °C*), potencial redox (-92 ± 0.5 mV*), oxígeno disuelto (6.93 ± 0.05 mg/L*), y conductividad (530 ± 0.5 µS*), del agua superficial del lago para cada punto de extracción, los cuales son de vital importancia para la interpretación de los comportamientos y tendencias de los parámetros estudiados en los sedimentos subyacentes. Se presentan así mismo, los resultados del análisis de porosidad de los sedimentos (52.96 ± 0.5 %*).

Se encontró que la concentración de metales pesados en los sedimentos podría estar siendo influenciada por el método agrícola de tala y roza, el cual se practica estacionalmente en los territorios circundantes al lago. Se encontró además que las áreas de más alto índice de población presentan mayor contaminación por detergentes, aunque las variaciones entre la temporada seca y húmeda enmascaran esta tendencia.

(*): Resultados Promedio.

2. INTRODUCCIÓN

Dentro de los estudios de contaminación por metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona. En sedimentos se puede realizar diversos tipos de determinaciones, eligiéndose para el presente estudio la determinación de la fracción disponible (soluble en ácido diluido), de metales pesados.

Los siguientes 13 metales han sido incluidos en la lista de “contaminantes prioritarios” por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency): antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio, zinc. (1)

2.1 Distribución y Movilidad Medioambiental de Metales Tóxicos

La difusión de los contaminantes es la responsable de la mayor parte de la polución ambiental por compuestos tóxicos, que pueden ser ya sea orgánicos ó inorgánicos. Los contaminantes inorgánicos están mayoritariamente en la categoría de los metales traza, los que pueden ser naturales ó antropogénicos.

La tabla periódica incluye más de 90 elementos desde el hidrógeno a los transuránidos y todos, excepto 20, pueden caracterizarse como metales. Tanto como 59 de estos metales elementales pueden clasificarse como “*metales pesados*” y son potencialmente tóxicos. Sin embargo, sólo 17 de estos metales están considerados como muy tóxicos además de accesibles en lugares a concentraciones que excedan los niveles de toxicidad. De estos 17 metales tóxicos, 9 están siendo movilizados en el ambiente por el hombre en proporciones que exceden en gran medida a su movilización por procesos geológicos naturales.

Los siguientes 13 metales han sido incluidos en la lista de “contaminantes prioritarios” por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency): *antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio, zinc.* (1)

Según el Departamento de Protección Ambiental de la Florida (Florida Department of Environmental Protection, FDEP), considerando la diversidad de condiciones de formación de sedimentos, es más práctico evaluar la toxicidad de los mismos en relación con un rango de concentración del contaminante evaluado que en relación con un valor puntual. Este rango se encuentra entre dos valores, que se definen como: a.) Nivel de Umbral de Efectos (NUE), el cual es el límite de concentración de un

contaminante en el sedimento hasta el cual aún no se han observado efectos tóxicos en los organismos bénticos (es decir, todos aquellos organismos que viven en la superficie o inmersos en el sedimento); y b.) Nivel de Efectos Probables (NEP), el cual es el límite de concentración del contaminante, por sobre el cual se asocian efectos biológicos adversos en los organismos bénticos. Los rangos de comparación se hallan entre estos dos valores y, para los metales pesados más tóxicos, los rangos son los siguientes:

- *Zinc*: 124 (NUE) – 271 (NEP) mg/kg de sedimento seco (SS).
- *Cobre*: 18.7 – 108 mg/kg de SS.
- *Cromo*: 52.3 – 160 mg/kg de SS.
- *Plomo*: 30.2 – 112 mg/kg de SS.
- *Cadmio*: 0.68 – 4.21 mg/kg de SS.
- *Níquel*: 15.9 – 42.8 mg/kg de SS.
- *Plata*: 0.73 – 1.77 mg/kg de SS.
- *Mercurio*: 0.13 – 0.7 mg/kg de SS.

(23, 24)

2.2 **Procesos que Afectan el Destino de los Metales Tóxicos en Cuerpos de Agua**

Pueden clasificarse en las siguientes cuatro categorías principales:

2.2.1 **Procesos de Transporte**

Los cuales pueden ocurrir de acuerdo a los siguientes mecanismos:

2.2.1.1 **Advección:**

Cuando los contaminantes, disueltos, suspendidos o adsorbidos en sedimentos suspendidos, son transportados por el flujo hidráulico.

2.2.1.2 **Sedimentación:**

Afecta los contaminantes suspendidos y aquellos que se hallan adsorbidos en sedimentos suspendidos. Además, la velocidad de deposición sedimentaria, puede afectar la concentración de contaminantes debido al equilibrio de adsorción-desorción.

2.2.1.3 **Precipitación/Disolución:**

Este puede considerarse como un proceso de transporte en tanto que causa un cambio en la fase del contaminante y puede afectar la disponibilidad del contaminante para otros procesos de transporte y transformación.

2.2.2 **Procesos de Transformación**

El más importante sería la *biomodificación*, la cual se lleva a cabo en el organismo microbiano. En el caso de compuestos tóxicos orgánicos, el metabolismo microbiano puede alterar la toxicidad original del compuesto.

2.2.3 **Procesos de Especiación**

Los cuales incluyen:

2.2.3.1 **Equilibrio Ácido-Base:**

Esto determina los estados iónicos de ácido y bases y pueden influir en procesos de volatilidad y precipitación-disolución.

2.2.3.2 **Adsorción:**

Los compuestos orgánicos hidrófobos son adsorbidos hacia sedimentos suspendidos de acuerdo a un equilibrio de adsorción. El destino del material adsorbido es entonces correlativo al del sedimento suspendido. (1, 2)

2.2.4 **Bioacumulación**

Se refiere a la intrusión de compuestos, usualmente tóxicos, no degradables y no asimilables en la cadena alimenticia. En éste contexto, la bioacumulación se refiere al sitio de toma primario de dichos componentes (las agallas de un pez, por ejemplo), mientras la *biomagnificación* se refiere a su toma como parte de un esquema de cadena alimenticio predador-presa (como el consumo de comida contaminada o predadores de orden inferior, por ejemplo). La bioacumulación es el paso final en la vía de los contaminantes en ambientes acuáticos. Esto no se considera como parte de las determinaciones de capacidad asimilativa de calidad y/o contaminación del agua; sino en vez, un punto de partida para determinar concentraciones permisibles de contaminantes en el agua. (1)

2.3 **Especiación de Metales Pesados en Sedimentos**

La actividad humana puede modificar grandemente los ciclos geoquímicos naturales de los metales pesados tóxicos. Su acumulación es de gran preocupación debido a que, contrario a los compuestos orgánicos xenobióticos, ellos no están sujetos a degradación. Esta actualmente reconocido que no es la cantidad total de concentración de un metal pesado dado lo que es

de mayor importancia para el entendimiento de su comportamiento ambiental, sino que la clave para el flujo de un elemento metálico es su *especiación*, es decir, para un elemento dado, su *distribución entre sus especies o formas químicas*. Existen diversas formas en las cuales un metal pesado puede encontrarse en sistemas naturales acuáticos, por ejemplo, especies sólidas tienden a ser menos móviles que formas coloidales o disueltas. Compuestos lábiles se hallan en equilibrio con sus alrededores, mientras complejos inertes no lo están. La identificación de dichas clases de especies puede acarrear grandes implicaciones para entender el comportamiento de los metales pesados en sistemas naturales contaminados. La especiación de metales pesados en sistemas acuáticos ha sido descrita reiteradas veces, enfocándose comúnmente a sistemas de sedimentos acuáticos. Tras el concepto de especiación, debe resaltarse su relación con la reactividad geoquímica, transporte y fijación (movilidad), de dichos contaminantes en el sistema estudiado.

La movilidad de los metales pesados contaminantes depende de una más o menos compleja red de interacciones entre reacciones químicas acuosas y heterogéneas, así como de los fenómenos de coagulación y floculación de partículas. Las hidrólisis y acomplejamientos disolutivos tienden a incrementar la solubilidad de los metales pesados mientras que la precipitación y adsorción retardarán el transporte y disponibilidad del metal. La distribución del metal entre sus diversas especies posibles es el resultado de una serie de reacciones química heterogéneas en disolución.

La especiación de metales pesados en suelos y sedimentos está relacionada con su reactividad biogeoquímica, la cual está controlada por el agua local, la microflora y las propiedades de porosidad del sólido.

La solubilidad y consecuentemente la movilidad de metales unidos al sólido en ambientes subacuáticos puede ser incrementada por tres procesos principales, los cuales inducen cambios en la especiación (en solución, superficialmente y en conglomerados del sólido); disminuyendo el pH, alterando las condiciones de oxido-reducción, incrementando la concentración de sales inorgánicas (por competencia para reacciones heterogéneas y acomplejamiento en solución), o por agentes acomplejantes naturales o sintéticos. (1, 25)

2.4 Detergentes Sintéticos

Los detergentes y jabones son sustancias que alteran la tensión superficial, es decir, disminuyen la atracción de las moléculas de agua entre sí en la superficie. Este tipo de sustancias se denominan tensoactivas. Los detergentes y jabones se utilizan como agentes limpiadores debido a la estructura singular de estos iones orgánicos especiales. Cuando se disuelve detergente o jabón al agua, se obtienen iones sulfonato (en el caso del detergente), y carboxilato (en el caso del jabón). Estos iones tienen un extremo que es muy soluble en agua, y una cadena larga de hidrocarburos que posee una fuerte atracción para las moléculas de aceite y grasa existentes en la suciedad. La cadena de hidrocarburos atrae y penetra en las capas de aceite y grasa disolviéndolas, y a su vez los extremos iónicos se siguen disolviendo en agua, tendiendo a hacer que se desprendan las partículas de grasa y aceite a la solución de manera que se puedan remover.

Los jabones presentan la desventaja de que si se usan en agua dura (como la del Lago Petén Itzá), tienden a formar sales con los cationes (en particular calcio y magnesio), formando "natas" que neutralizan su acción. Una alternativa a este problema es el uso de detergentes, los cuales no forman natas con el agua dura. Por su amplia utilidad los detergentes se usan tanto en la industria como en los hogares, sin embargo, puesto que se emplean en grandes cantidades constituyen una fuente de contaminación del agua. En cuanto a la biodegradabilidad, tanto los detergentes como los jabones son biodegradables, pero la biodegradabilidad se ve limitada si estos compuestos se encuentran en exceso en un cuerpo de agua, y también por el grado de ramificación de la cadena de hidrocarburos.

En el mercado se encuentran cuatro tipos de detergentes sintéticos: detergentes aniónicos, que contienen comúnmente como grupos solubles, sulfatos y sulfonatos de sodio, y cadenas de hidrocarburos lineales (LAS), o ramificadas (ABS); detergentes catiónicos, que son principalmente compuestos cuaternarios de amonio; detergentes no iónicos como los productos de condensación del óxido de etileno con compuestos fenólicos (NPEO y su producto de degradación, el NP), o ácidos grasos; y detergentes biológicos los cuales contienen enzimas para eliminar algunos tipos específicos de manchas de la ropa.

Los detergentes aniónicos y especialmente los sulfonatos, son los que se utilizan más, cuestan menos y son estables en aguas duras. Los detergentes catiónicos poseen las mejores propiedades bactericidas y bacteriostáticas, pero son bastante caros y sólo se usan en instituciones de salud para limpieza de utensilios. Los detergentes no iónicos tienen una aplicación industrial algo mayor que la doméstica. Por último los detergentes biológicos, a los cuales se les llama así cuando además de contener uno de los surfactantes (LAS o ABS), contienen enzimas con lo cual proporcionan mayores ventajas en el lavado de la ropa; se encuentran muy distribuidos en el mercado a precios accesibles. (26)

En la actualidad está favorecido el uso de LAS y nonilfenolpolietoxilatos (NPEO), como sustitutos a los ABS debido a su menor impacto medioambiental. Sin embargo su acumulación en los cuerpos acuáticos puede ser importante. Se ha estudiado durante la última década el comportamiento de biodegradación de ambas sustancias, encontrándose que los LAS se degradan rápidamente en condiciones aeróbicas. Los intermediarios de biodegradación de LAS son los ácidos sulfonil mono y dicarboxílicos (SPC), que se forman por la ω -oxidación del carbono terminal de la cadena alquílica, seguido por sucesivas β -oxidaciones. Bajo condiciones aeróbicas, la acortamiento hidrolítico de la cadena polietoxilada del NPEO está generalmente favorecido, llevando a la formación de dos oligómeros, los cuales poseen dos y una unidades etoxilo. Finalmente, el resultado es la completa de-etoxilación del producto de biodegradación final, el nonilfenol (NP). (18)

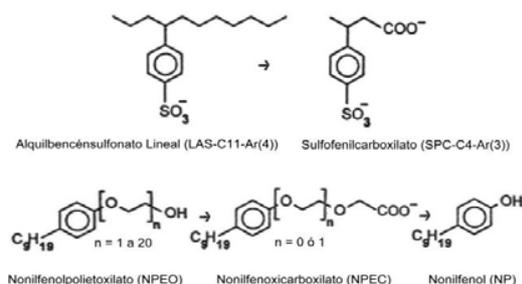


Figura 1: Esquema de la biodegradación aeróbica de los surfactantes estudiados.

2.5 Aditivos en los detergentes

Uno de los principales problemas que causa el uso de detergentes, es que contienen aditivos que se pueden convertir en graves contaminantes del agua. Entre los principales aditivos están los agentes espumantes, pequeñas cantidades de perfumes, blanqueadores y abrillantadores ópticos. Estos últimos son tinturas que le dan a la ropa un aspecto de limpieza. Es importante recalcar que la producción de espuma de un detergente está determinada por el tipo de surfactante que éste contenga. De este modo los surfactantes aniónicos producen abundante espuma, los surfactantes catiónicos producen una cantidad muy limitada de espuma y los surfactantes no iónicos casi no producen espuma. La formación de espuma es ayudada por ciertos aditivos espumantes que se agregan a la fórmula, ya que la gente tiende a relacionar la capacidad de producción de espuma con la capacidad limpiadora, aunque la producción de espuma no tiene nada que ver con la eficacia del detergente.

La espuma en las plantas de tratamiento de agua provoca problemas de operación, afecta la sedimentación primaria ya que engloba partículas haciendo que la sedimentación sea más lenta, dificulta la solubilidad del oxígeno atmosférico en agua y recubre las superficies de trabajo con sedimentos que contienen altas concentraciones de grasas, proteínas y lodos.

Actualmente se encuentran en el mercado los llamados detergentes antibacteriales, los cuales contienen agentes bactericidas, cuyo uso excesivo provoca la acumulación del agente bactericida en los cuerpos de agua, el cual mata una buena proporción de los microorganismos presentes en éste, disminuyendo la capacidad de los microorganismos para degradar al detergente.

Además de los antes mencionados, el principal aditivo de los detergentes es un compuesto llamado *tripolifosfato de sodio*, al que se le denomina en forma genérica como *fosfato*. El aditivo de fosfato (tripolifosfato de sodio) se le conoce como formador, estos formadores tienen tres funciones básicas: primero, actuando como bases, hacen que el agua de lavado sea alcalina esto es, con un pH alto necesario para la acción del detergente; en segundo lugar, los fosfatos reaccionan con los iones del agua dura, como los iones calcio y magnesio, en tal forma que éstos no llegan a interactuar con el detergente, impidiendo que éstos limiten su acción limpiadora; y en tercer lugar, ayudan a mantener las grasas y el polvo en suspensión

para que se puedan eliminar durante el lavado. El inconveniente empieza cuando ya se ha desechado el detergente fosfatado, los fosfatos son arrastrados por el drenaje y la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas servidas no están diseñadas para eliminar fosfatos y por lo tanto, éstos pasan los cuerpos de agua a través del efluente de las aguas servidas. Se calcula que alrededor del 50% de los fosfatos de las aguas servidas provienen de los detergentes. El porcentaje restante se deriva de compuestos fosforados de fertilizantes de fosfato y desechos humanos y animales. El problema de los fosfatos es que para algas y plantas acuáticas, actúa como nutriente, lo que a su vez provoca la eutrofización de las aguas naturales.

Entre otros aditivos importantes se encuentran las enzimas, las cuales por lo general son sustancias de naturaleza proteínica, que se encargan de catalizar las reacciones en los seres vivos. Las más comunes son las llamadas *proteasas*, las cuales degradan restos de proteínas; y las *lipasas* que pueden atacar restos de sustratos lípidos que son los que comúnmente se adhieren a la ropa y a los cuales se adhiere el resto de la suciedad como polvo, restos de otros compuestos orgánicos etcétera. Los detergentes que contienen enzimas son denominados *detergentes biológicos*. Como las enzimas atacan sustratos orgánicos específicos, el problema se presenta al usar exceso de estos, con lo cual se desechan enzimas activas al drenaje, las cuales al llegar a los cuerpos de agua provocarán daños en los seres vivos presentes, por acción directa sobre ellos o sobre los nutrientes que componen su dieta alimenticia.

(26)

2.5 Principales Problemas Ocasionados por Desecho Desmedido de los Detergentes Sintéticos

2.5.1 Toxicidad en la agricultura:

Al utilizar para irrigación aguas servidas que contengan detergentes, se pueden contaminar los suelos y por consiguiente, los cultivos. Por ejemplo, se ha observado que los ABS inhiben en un 70% el crecimiento de las plantas como el girasol, en concentración de tan sólo 10 mg/L y en un 100% a 40 mg/L.

2.5.2 Toxicidad en la vida acuática:

No es posible dar un valor límite de toxicidad debido a que la sensibilidad de cada organismo varía con relación a la especie,

tamaño, tipo de detergente y otros factores físicos del medio ambiente.

2.5.3 Eutrofización:

La palabra proviene del griego "*bien alimentado*"; constituye un proceso natural de envejecimiento, en el que el lago acumula grandes cantidades de material vegetal en descomposición en su fondo. Esto tiende a llenar de sedimentos fondo del lago y hacerlo menos profundo, más tibio y con gran acumulación de nutrientes. Las plantas se apoderan del lecho del lago conforme se va llenando y se convierte poco a poco en un pantano para transformarse por último en un prado o un bosque. Es un proceso natural de envejecimiento de un lago que se puede desarrollar en un periodo de cientos de años.

Al ingresar grandes cantidades de detergentes, de los que aproximadamente el 50% en peso son fosfatos (los cuales son excelentes nutrientes para las plantas), y sumándose con los nutrientes ya existentes en un cuerpo de agua; se acelera el proceso de eutrofización antes mencionado a tan sólo cuestión de unas décadas. Si hay un excesivo crecimiento de las plantas acuáticas, éstas tienden a cubrir la superficie del cuerpo de agua, impidiendo el libre intercambio de oxígeno y bióxido de carbono. Al morir estas plantas, se descomponen en el lago, consumiendo el oxígeno presente en éste. Al cabo de un tiempo ya no hay oxígeno disponible y la descomposición tiene que hacerse de forma anaerobia, esto es, en ausencia de oxígeno, dando por consecuencia productos secundarios como metano, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos que le confieren al cuerpo de agua un olor desagradable.

Otro factor que se debe tomar en cuenta, es que los peces presentes en el cuerpo de agua también necesitan oxígeno disuelto en el agua para poder respirar y si éste se consume con la degradación de las plantas muertas, entonces también los peces morirán. Todos estos procesos implican como consecuencia una degeneración de la calidad de las condiciones, tanto del agua como de la vida animal y vegetal del cuerpo de agua.

2.5.4 Otros efectos:

Entre otros efectos secundarios producidos por los detergentes cabe mencionar la perturbación de los procesos de tratamiento de las aguas residuales, por ejemplo: cambios en la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), y en los sólidos suspendidos, efectos corrosivos en

algunas partes mecánicas de las plantas de tratamiento, interferencias en el proceso de cloración y en la determinación de oxígeno disuelto (OD). Algunos aditivos en los detergentes pueden intervenir en la formación de flóculos (agrupaciones de partículas suspendidas), necesarios durante el proceso de descontaminación. (26)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 *Materiales.*

3.1.1 *Instrumental*

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Shimadzu serie 6800 con detector de Flama.
- Cromatógrafo Líquido de Alto Desempeño marca Merck Hitachi, modelo L-6200-A con detector modelo L-4250 UV-Visible, interfase digital y computadora personal para análisis de datos.
- Columna de fase reversa marca LiChroCART 125-4 con empaque LiChrospher 100 RP-18(5mm).
- Horno de desecamiento.
- Balanza analítica.
- Balanza semianalítica monoplato para 400 g.
- Estufa de calentamiento.
- Baño de ultrasonido.
- 48 cartuchos de SPE fase reversa C-18.
- 1 equipo de extracción en fase sólida SPE.

3.1.2 *Reactivos*

- 100 g de perclorato de sodio decahidratado grado analítico.
- 100 ml de ácido clorhídrico concentrado grado analítico.
- 500 ml de ácido nítrico concentrado grado analítico.
- 10 L de agua nanopura.
- 8 L de acetona grado analítico.
- 8 L de acetonitrilo grado analítico.
- 4 L de metanol grado H.P.L.C.
- 1 L de etanol grado H.P.L.C.
- 200 ml de Extran grado analítico.
- 2 garrafones de agua destilada.

3.1.3 *Equipo*

- 2 hielera Coleman.

- 48 recipientes plásticos de ¼ de galón con taparroscas.
- 48 recipientes plásticos para alimentos con tapadera.
- 1 campana de extracción.
- 1 draga de sedimentos marca Ekman..
- 10 baterías de hielo seco.
- 1 GPS marca Garmin.
- 1 lancha de 6 metros de eslora.
- 1 motor fuera de borda de dos tiempos marca Mercury.
- 1 tamiz mesh 80.

3.2 *Métodos.*

3.2.1 *Métodos de Análisis de Metales Pesados y Surfactantes Alquilbencénicos en Sedimento Lacustre*

La caracterización de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos en sedimentos del Lago de Petén Itzá, se efectuó de acuerdo con la siguiente secuencia preparativa en común:

3.2.1.1 *Obtención in situ de las muestras:*

Se efectuaron cuatro muestreos, uno cada dos meses, por un periodo de seis meses. Se localizaron doce puntos a lo largo de todo el lago, obteniéndose de este modo el mismo número de muestras de sedimento por muestreo. Las muestras se recolectaron utilizando una draga de sedimentos, con la cual se recolectaron aproximadamente ¼ de galón de sedimentos. El principal cuidado que se tuvo al momento de la obtención consistió en que los sedimentos recolectados, debían proceder de la capa más superficial (entre dos y cinco centímetros de profundidad), que es la capa de más reciente formación, y es donde se esperaba hallar mayor variabilidad ocasionada por cambios climáticos, estacionales y antropogénicos recientes. También se evitó la recolección de un exceso de material vegetal, rocas u otro tipo de material ajeno a los objetivos del análisis.

3.2.1.2 *Traslado y almacenamiento de las muestras:*

Una vez recolectadas, las muestras de sedimento se guardaron en recipientes plásticos nuevos, de ¼ de galón de capacidad, lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada. En dichos recipientes, utilizando una hielera y baterías de hielo seco (dióxido de carbono congelado o en gel), se mantuvieron en

refrigeración a 4° C durante su traslado a la Ciudad de Guatemala. El posterior almacenamiento se realizó en un refrigerador normal.

3.2.1.3 *Desecamiento y determinación de la Porosidad en las muestras:*

Se utilizaron beakers de 250 ml, previamente lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada, secados y tarados, para medir el peso de una cantidad rehomogenizada de sedimento en el rango de contención de los beakers utilizados. Se utilizó una balanza semianalítica capaz de medir pesos de hasta 400.00 g. Una vez determinado el peso de la muestra, esta se calentó en un horno a una temperatura de entre 70° C a 80° C durante al menos 72 horas. Se monitoreó la pérdida de humedad pesando las muestras y manteniendo el calentamiento hasta que su peso fue constante. Se determinó el porcentaje de humedad existente en la muestra original. Este parámetro se reportó como *porosidad*.

3.2.1.4 *Molienda de las muestras desecadas:*

Una vez secas las muestras de sedimento, se procedió a molerlas para lograr la obtención de un polvo muy fino. Esto se logró utilizando un mortero de porcelana seco, previamente lavado con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada. No se recomienda el uso de molinos de bolas o con partes metálicas, pues puede ser fuente de contaminación por metales. Una vez molidas, las muestras se guardaron en recipientes plásticos nuevos, tarados, lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada.

3.2.1.5 *Cernido de las muestras molidas:*

La porción de las muestras molidas que se utilizó en los análisis subsiguientes se obtuvo cerniendo y separando las fracciones menores a mesh 80 (0.177 mm). Para tal efecto se utilizaron tamices de malla estándar clasificada por tamaño de orificio. Este procedimiento facilitó tanto la digestión de los metales como la disolución de los surfactantes al disminuir el tamaño de las partículas y aumentar así su superficie de contacto con los disolventes.

3.2.2 *Análisis de Metales Pesados en Muestras de Sedimento Lacustre:*

Al obtenerse una muestra seca y molida de sedimento, el procedimiento para la

determinación de los metales pesados se efectuó según el siguiente procedimiento:

3.2.2.1 *Extracción :*

En un erlenmayer de 125 ml, se disolvió 1 gramo de sedimento, pesado exactamente, en 25 ml de agua desmineralizada. Se agregó a esta solución, resbalando lentamente por las paredes del recipiente para evitar excesiva efervecencia, 10 ml de ácido nítrico concentrado. Esta mezcla se calentó suavemente, a no más de 95° C por media hora, manteniendo un vidrio de reloj sobre la boca del matraz para evitar evaporación. El contenido del erlenmayer se filtró en caliente y las aguas de filtrado se dejaron enfriar a temperatura ambiente, luego de lo cual, se trasvasaron cuantitativamente a un balón aforado de 50 ml, luego de lo cual, se llevaron a aforo. Esta solución se guardó en un frasco rotulado y se analizó en el instrumento. Toda la cristalería utilizada se lavó previamente con Extran, ácido nítrico diluido y agua destilada. (9)

3.2.2.2 *Análisis por espectrofotometría de absorción atómica:*

Para cada metal a analizar, se preparó una curva de calibración con una serie de soluciones que se hallaran en el rango entre los 0.05 a las 2.0 ppm, dependiendo de la sensibilidad que la lámpara específica reportaba para cada uno. Una vez obtenida la curva de calibración para un metal en particular, se obtuvieron lecturas de las diversas muestras para ese metal específicamente, por cada punto de muestreo, construyéndose con los datos obtenidos una tabla de concentraciones y una gráfica de concentración versus tiempo de muestreo, en la que se evidenció el comportamiento de las concentraciones de los diversos metales analizados a lo largo del periodo estudiado. Esto constituye la línea base para cada metal (ver sección de Resultados). (9)

3.2.3 *Análisis de Surfactantes en Muestras de Sedimento Lacustre:*

Al obtenerse una muestra seca y molida de sedimento, el procedimiento para la determinación de los surfactantes alquilbencénicos se efectuó según el siguiente procedimiento:

3.2.3.1 *Extracción por Reflujo:*

A una muestra pesada exactamente de 5 gramos de sedimento secado, molido y cernido se disolvió en 50 ml de hidróxido de potasio 0.5 M en metanol, y se sometió a reflujo por cuatro

horas. Luego de este tiempo, la mezcla se filtró al vacío. El sedimento se lavó con dos alícuotas de 5 ml de metanol. Los extractos se combinaron y se evaporaron bajo un vacío en un baño de María a 35° C, hasta un volumen de 1 ml, y luego se secaron bajo un ligero flujo de nitrógeno en un baño a 70° C.

Se disolvió el residuo en 10 ml de una mezcla de metanol en agua (30:70) y luego se ajustó el pH a 1.0 con ácido clorhídrico concentrado. La muestra se sometió a un baño de ultrasonido por al menos un minuto para disolver el cloruro de potasio. (20)

3.2.3.2 Extracción en Fase Sólida:

Un cartucho de extracción en fase sólida se preacondicionó lavándolo a presión reducida con 2 ml de metanol y 3 ml de ácido clorhídrico 0.1 M antes de utilizarse. Este contiene una fase estacionaria de intercambio de fase reversa de octadecilsilica en la cual quedan retenidos los surfactantes alquilbencénicos. La muestra recién sometida a ultrasonido se pasó a través del cartucho. El cartucho se lavó entonces con 2 ml de ácido clorhídrico 0.1 M. Es recomendable dejar secar a presión reducida el cartucho durante al menos 1 minuto. Los surfactantes fueron entonces eluidos con exactamente con 10 ml de metanol grado HPLC. Este eluato se guardó en un vial limpio e identificado. Este proceso puede efectuarse simultáneamente a diversas muestras preparadas. (16, 20)

3.2.3.3 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución:

Previo a su inyección, las muestras y estándares deben ser filtradas a presión a través de filtros de membrana de nylon de poro de 0.2 µm. Se inyectaron 50 µl de muestra en cada corrida. Se recomienda para la separación cromatográfica el uso de un cromatógrafo Merck Hitachi modelo L-6200-A con un loop de 25 µl. La velocidad de flujo debe ser de 1.0 ml/min. Se recomienda el uso de una columna Merck LiChroCART 125-4 con un empaque LiChrospher 100 RP-18(5 µm). Puede utilizarse además una precolumna con empaque de las mismas características. El detector UV-Visible Merck Hitachi L-4250 se dispone a 225 nm. Se utilizaron dos fases móviles para la corrida, las cuales consisten en una fase móvil orgánica de acetonitrilo grado HPLC puro y en una mezcla (25:75), de acetonitrilo y agua conteniendo perclorato de sodio (NaClO₄) 0.1 M. Cada solvente se filtró previamente con filtros de fibra de vidrio de poro de 0.45 µm, y fueron

desgasificados por baño de ultrasonido durante 5 minutos.

Se efectuaron las corridas, dando inicio con acetonitrilo al 15% durante un minuto, luego de lo cual se inicia un gradiente de elusión por 19 minutos hasta llegar el acetonitrilo a 40%. Luego se mantiene la elusión isocrática durante dos minutos y entonces se inicia un gradiente de tres minutos para llevar el acetonitrilo al 70%, el cual se mantiene isocrático por 10 minutos. Durante los siguientes 15 minutos, el sistema se programa para regresar a sus condiciones iniciales. (20)

3.2.4 Análisis Estadístico de Resultados y Puntos de Muestreo:

En este estudio se utilizó estadística descriptiva con el objeto de analizar las concentraciones obtenidas por medio de promedios y porcentajes. Se determinaron las concentraciones de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos en mg/Kg de sedimentos seco, por duplicado para cada punto de muestreo, aplicándose la media aritmética a los valores de concentración para determinar la concentración promedio de un parámetro en un punto de muestreo. Se definieron doce puntos de muestreo a lo largo de todo el lago, y se realizaron monitoreos bimensuales sobre estos puntos, realizándose cuatro muestreos en total. Los puntos de muestreo se localizaron como sigue:

Punto 1: San Andrés: N: 16°57.741'; O: 89°54.788'.

Punto 2: Nuevo San José: N: 16°58.928'; O: 89°53.909'.

Punto 3: Lepet: N: 16°56.865'; O: 89°54.142'.

Punto 4: Puente a Secpuy: N: 16°56.644'; O: 89°58.503'.

Punto 5: San Miguel: N: 16°56.079'; O: 89°53.497'.

Punto 6: Punta Nimá: N: 16°59.160'; O: 89°51.044'.

Punto 7: Aldea Tres Naciones: N: 16°59.181'; O: 89°45.710'.

Punto 8: El Remate: N: 16°59.158'; O: 89°41.595'.

Punto 9: Río Ixlú: N: 16°58.715'; O: 89°42.369'.

Punto 10: Jobompiche: N: 17°00.755'; O: 89°45.457'.

Punto 11: San Benito: N: 16°55.742'; O: 89°54.057'.

Punto 12: Santa Elena: N: 16°55.502'; O: 89°53.567'.

5. CONCLUSIONES

- 5.1 Fue posible determinar y evaluar la concentración de los metales pesados propuestos, por la técnica de espectroscopia de absorción atómica, hallándose las siguientes concentraciones promedio: cromo (4.79 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), cadmio (2.36 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), cobre (46.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), plomo (41.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), hierro (2904.30 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), manganeso (124.57 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), y zinc (57.42 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco).
- 5.2 De los metales pesados estudiados, los únicos que presentan una concentración promedio superior a su nivel de umbral de efectos tóxicos (NUE), son el Cd, Cu y Pb, aunque son inferiores al su nivel de efecto probable (NEP).
- 5.3 Fue posible determinar y evaluar la concentración de los alquilbencénsulfonatos de sodio lineales (LAS), de la serie homóloga de 10 a 13 carbonos, por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), hallándose su promedio en 63.5 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco.
- 5.4 Fue posible determinar y evaluar la concentración de nonilfenolpolietoxilato de sodio (NPEO), y nonilfenol (NP), por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), hallándose su promedio en 18.9 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco.
- 5.5 Se ha establecido la tendencia de la variabilidad estacional de las concentraciones de metales y surfactantes en sedimentos del lago de Petén Itzá, así como la necesidad del establecimiento de monitoreos que lleven un seguimiento periódico de las condiciones limnológicas del lago.
- 5.6 Las variaciones en las concentraciones de metales en sedimentos debidas a la actividad antropogénica respecto a la ocurrencia natural es proporcional a la diferencia promedio en concentración entre las áreas pobladas (Sta, Elena, Sn. Benito), y las áreas menos pobladas (Punta Nimá, Aldea Tres Naciones), para cada metal.
- 5.7 La tendencia general de los metales es a redisolverse hacia el agua durante la temporada húmeda, por lo que sus concentraciones en los sedimentos tienden a disminuir en esta época.
- 5.8 Puede inferirse que las variaciones en la concentración de metales pueden estar sujetas a la escorrentía de materiales acomplejantes como el carbono orgánico disuelto y otros minerales, desde los territorios circundantes del lago.
- 5.9 Se infiere que las variaciones en la concentración de metales puede verse influenciada por el método agrícola de la tala y roza.
- 5.10 La presencia de concentraciones elevadas de fósforo en el área de San Benito, Santa Elena y San Miguel, apuntan hacia un acelerado proceso de eutrofización, que unido al crecimiento de algas, podría a largo plazo, asolvar los litorales en ésta área.
- 5.11 Los surfactantes alquilbencensulfónicos lineales (LAS), presentan una mayor abundancia del homólogo de 11 carbonos en las muestras estudiadas de sedimento, así como una concentración mayor (72.1% contra 27.9%), respecto a los surfactantes nonilfenólicos (NPEO,NP).

6. RECOMENDACIONES

- 6.1 Ejercer un mayor control sobre las actividades de tala y roza, brindando alternativas de desarrollo agrícola y forestal a la región, ya que la escorrentía de materiales orgánicos y carbono pueden afectar la redisolución del fósforo y los metales pesados, constituyendo ambos un riesgo a la salud y la biodiversidad del lago de Petén Itzá.
- 6.2 Ejercer un mayor control sobre las actividades de lavado de ropa en la orilla del lago, llevando agua potable, sistemas de alcantarillado, fosas sépticas y plantas de tratamiento a las comunidades, evitando de este modo no solo los efectos nocivos de

los surfactantes sobre la fauna y microfauna, sino además, su consumo inadvertido por parte de las comunidades al utilizar el agua del lago como si fuese agua potable.

- 6.3 Realizar un programa prolongado y rutinario de monitoreos de las condiciones del lago, incluyendo análisis de carbono orgánico total al agua del lago y a sus sedimentos, para detectar variaciones bruscas de las condiciones que pudieran ser debidas a la actividad humana, como un sistema de alerta temprana para salvaguardar la integridad biogeológica de la cuenca del lago de Petén Itzá.

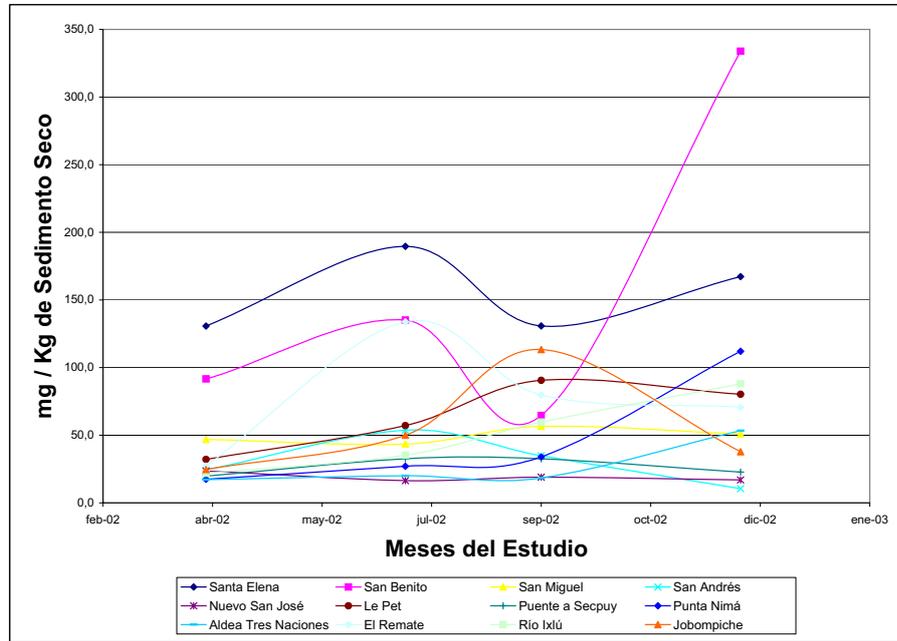
7. REFERENCIAS

- 1.) Heavy Metals. Problems and Solutions. W. Salomons, U. Förstner, P. Mader. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 1995.
- 2.) A Treatise on Limnology. G. Evelyn Hutchinson. Volume I, part 2 – Chemistry. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. 1975.
- 3.) The History of Laguna Petenxil, a Small Lake in Northern Guatemala. Ursula M. Cowgill & G. Evelyn Hutchinson. Memoirs of the Connecticut Academy of Arts & Sciences. Volume 17. New Haven, Connecticut, U.S.A., 1966.
- 4.) Groundwater Hydrology. 2nd Edition. David Keith Todd. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A., 1980.
- 5.) Análisis de Sólidos in Natural Waters. Thomas R. Crompton. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 1996.
- 6.) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Mary Ann Franson (Editor). 20th Edition. U.S.A. 1998.
- 7.) Reconocimiento Hidrogeológico de la Cuenca del Lago Petén Itzá. Sección de Aguas Subterráneas. Departamento de Recursos Hidráulicos. Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología (INSIVUMEH). Guatemala, junio de 1985.
- 8.) Limnología del Lago Petén Itzá, Guatemala. Manuel Basterrechea Díaz. Revista de Biología Tropical. Año 36, volumen 1. Pags. : 123-127. 1988.
- 9.) Analytical Methods for Flame Spectroscopy. Varian Techtron Pty. Ltd. Springvale, Australia, 1970.
- 10.) Análisis Instrumental. Cuarta Edición. Douglas A. Skoog & James J. Leary. McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A. Madrid, España, 1994.
- 11.) Occurrence and Fate of Linear and Branched Alkylbenzenesulfonates and their Metabolites in Surface Waters in the Philippines. Peter Eichhorn, Maxima E. Flavier, Maria L. Paje, Thomas P. Knepper. The Science of the Total Environment. Elsevier Science B.V. Pages 75-85. #269. 2001.
- 12.) Química Orgánica. Morrison & Boyd. Quinta Edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Pag. 1248-1249. E.U.A. 1992.
- 13.) Spectrometric Identification of Organic Compounds. Silverstein & Bassler. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1967.
- 14.) Determination of Organic Compounds, Methods and Procedures. Chemical Analysis. Vol. 32. Frederick T. Weiss. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1970.
- 15.) Determination of Organic Substances in Water. Volume 1. T.R. Crompton. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1985.
- 16.) Supelco, Productos Cromatográficos para Análisis y Purificación. Catálogo 1998. Páginas 330-331. Supelco Internacional. USA, 1998.
- 17.) Fate of Alkylbenzenesulfonates and Dialkyltetraalkylsulfonates in Sewage-Contaminated Groundwater. J. A. Field, L. B. Barber, E.M. Thurman, B.L. Moore, D.L. Lawrence & D.A. Peake. Environmental Science Technology, Vol. 26, No. 6, 1992.
- 18.) Monitoring Aromatic Surfactants and Their Biodegradation Intermediates in Raw and Treated Sewages by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography. Antonio Di Corcia & Roberto Samperi. Environmental Science Technology, Vol. 28, No. 5, 1994.
- 19.) Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in Sewage Sludge by High-Resolution Gas Chromatography / Mass Spectrometry. James McEvoy & Walter Giger. Environmental Science Technology, Vol. 20, No. 4, 1986.
- 20.) Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils. L. Comellas, J.L. Portillo and M.T. Vaquero. Journal of Chromatography A. 657 (1993) 25-31. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- 21.) Biogeoquímica, Un análisis del cambio global. William H. Schlesinger. Editorial Ariel S.A. Páginas 221-255. Barcelona, España. 2000.
- 22.) Valor económico del lago Petén Itzá, problemas y oportunidades. Edgar Pape Yalibat. FLACSO. Guatemala. 2002.
- 23.) www.dep.state.fl.us/water/monitoring/docs/seds/vol1/volume1.pdf
- 24.) www.deh.gov.au/water/quality/nwqms/pubs/volume2-8-4.pdf
- 25.) www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0712101-075103//06MetalesEnSedimentos01.pdf
- 26.) www.monografias.com/trabajos5/contvalen/contvalen.shtml

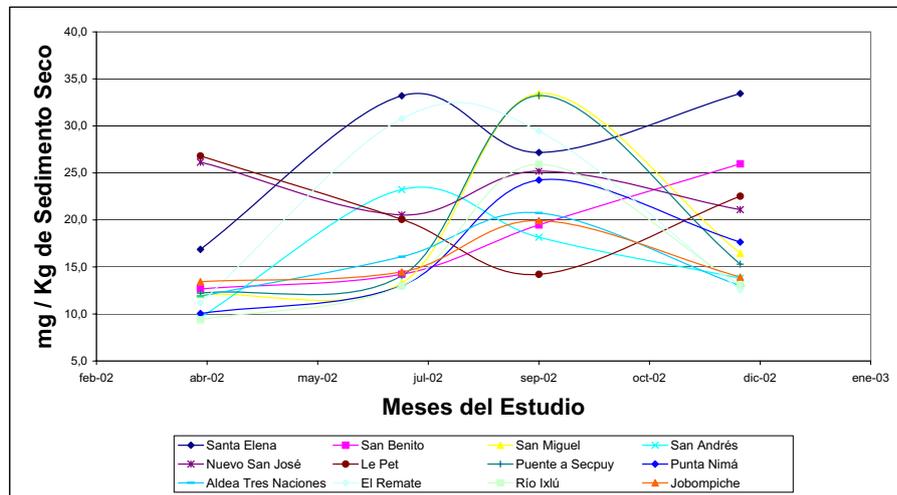
Br. Julio Roberto Juárez Pernillo
Autor

Lic. Bessie Evelyn Oliva
Co-Autora

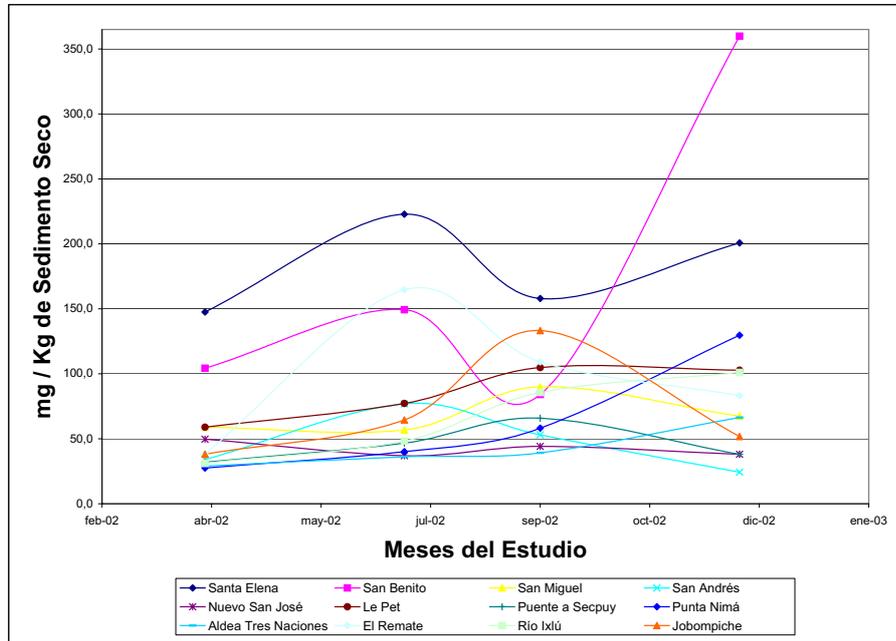
8.2.3 *Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Alquilbencénsulfonatos Lineales (LAS) en Sedimentos:*



8.2.4 *Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Nonilfenol (NP) y Nonilfenolpolietoxilatos (NPEO) en Sedimentos:*



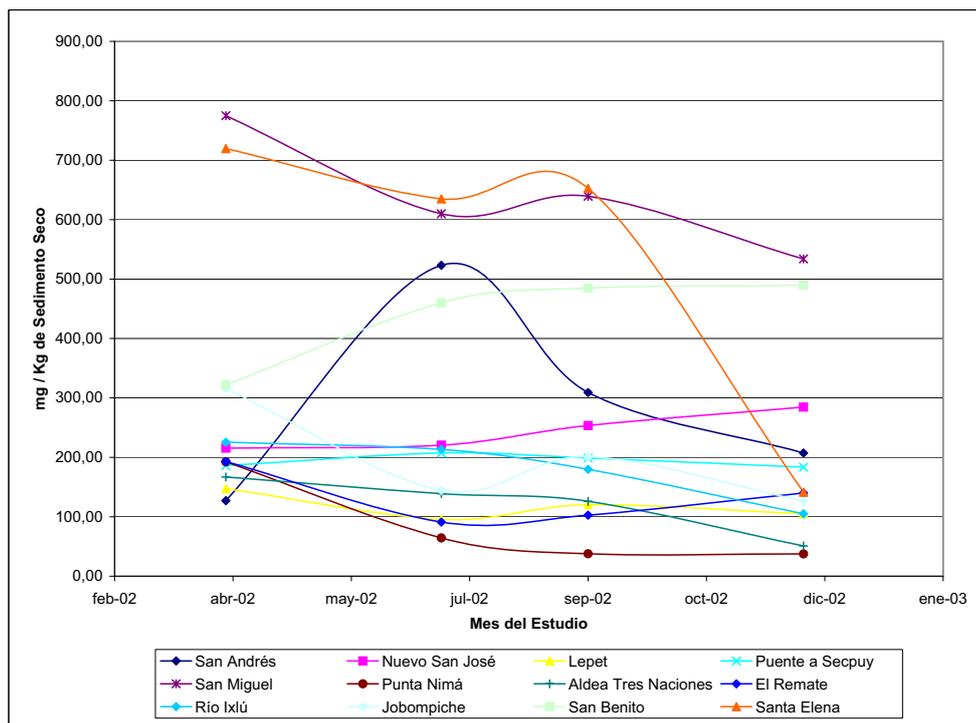
8.2.5 Gráfica de Resultados de las Concentraciones de Surfactantes Totales Estudiados en Sedimentos:



8.1.11.1 Tabla de Resultados de Concentración de Fósforo en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO GENERAL POR LOCALIDAD
	mg M / kg SS abr-02	mg M / kg SS jul-02	mg M / kg SS sep-02	mg M / kg SS dic-02	g M / kg SS
1 San Andrés	127,13	523,17	309,04	207,23	291,64 ± 0.05
2 Nuevo San José	215,46	220,50	253,52	284,61	243,52 ± 0.05
3 Lepet	147,28	95,80	120,25	105,15	117,12 ± 0.05
4 Puente a Secpuy	186,16	207,38	198,89	183,46	193,97 ± 0.05
5 San Miguel	775,00	609,94	639,30	533,93	639,54 ± 0.05
6 Punta Nimá	192,40	64,46	37,80	37,53	83,05 ± 0.05
7 Aldea Tres Naciones	166,95	138,90	125,99	50,92	120,69 ± 0.05
8 El Remate	192,98	91,10	102,67	140,00	131,69 ± 0.05
9 Río Ixlú	225,46	213,27	179,78	104,98	180,87 ± 0.05
10 Jobompiche	315,84	144,43	201,06	126,82	197,04 ± 0.05
11 San Benito	322,08	460,00	484,87	489,46	439,10 ± 0.05
12 Santa Elena	719,53	634,87	652,65	141,27	537,08 ± 0.05
PROM.TOT.=					264,61 ± 0.05

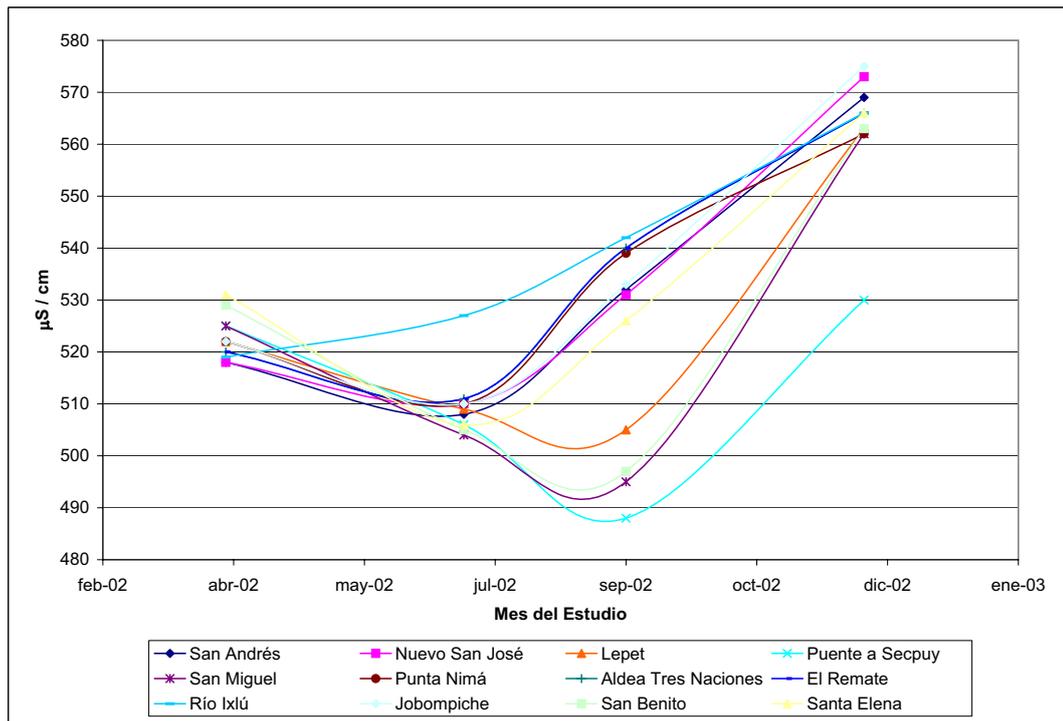
8.1.11.2 Gráfica de Resultados de Concentración de Fósforo en Sedimentos:



8.4.3.1 Tabla de Resultados de Conductividad en Aguas Superficiales:

Pt.	Nombre	$\mu\text{S} / \text{cm}$				PROMEDIO GENERAL POR LOCALIDAD $\mu\text{S} / \text{cm}$
		abr-02	jul-02	sep-02	dic-02	
1	San Andrés	518	508	532	569	532 \pm 0.5
2	Nuevo San José	518	510	531	573	533 \pm 0.5
3	Lepet	522	509	505	563	525 \pm 0.5
4	Puente a Secpuy	525	506	488	530	512 \pm 0.5
5	San Miguel	525	504	495	562	522 \pm 0.5
6	Punta Nimá	522	510	539	562	533 \pm 0.5
7	Aldea Tres Naciones	520	511	540	566	534 \pm 0.5
8	El Remate	520	511	540	566	534 \pm 0.5
9	Río Ixlú	519	527	542	566	539 \pm 0.5
10	Jobompiche	522	510	533	575	535 \pm 0.5
11	San Benito	529	505	497	563	524 \pm 0.5
12	Santa Elena	531	506	526	566	532 \pm 0.5
PROM.TOT.:					530 \pm 0.5	

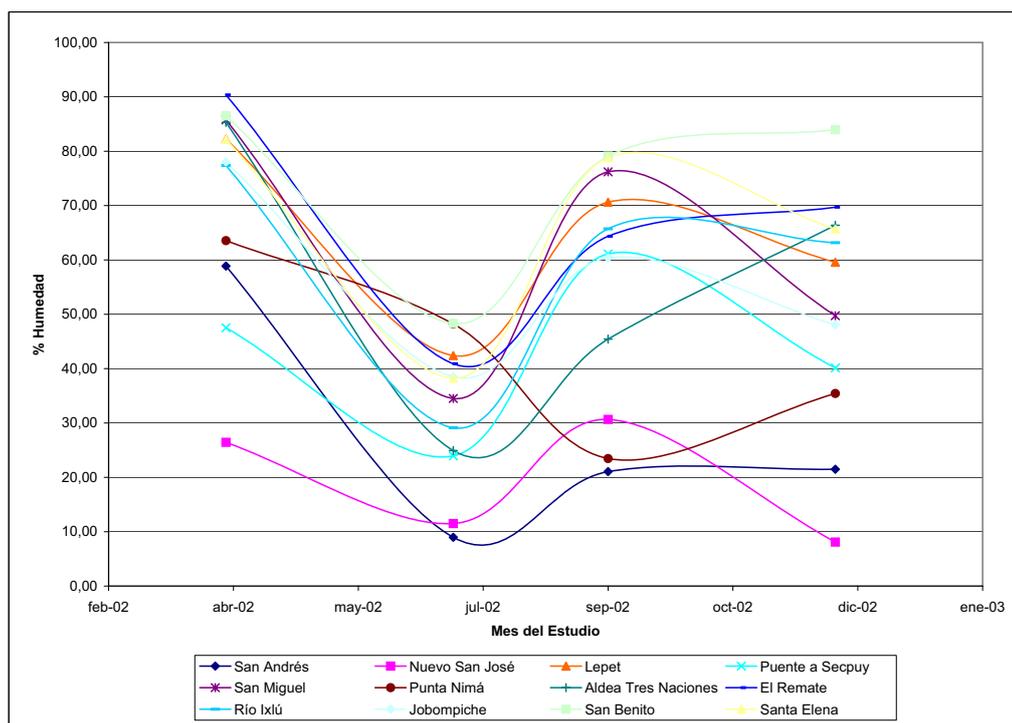
8.4.3.2 Tabla de Resultados de Conductividad en Aguas Superficiales:



8.3.1 Tabla de Resultados de Porosidad en Sedimentos:

Pt. Nombre	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Muestreo 4	PROMEDIO GENERAL POR LOCALIDAD
	% Humedad abr-02	% Humedad jul-02	% Humedad sep-02	% Humedad dic-02	% Humedad
1 San Andrés	58,88	8,97	21,06	21,48	27,60 ± 0.5
2 Nuevo San José	26,44	11,50	30,65	8,09	19,17 ± 0.5
3 Lepet	82,22	42,41	70,62	59,58	63,71 ± 0.5
4 Puente a Secpuy	47,53	23,95	61,11	40,14	43,18 ± 0.5
5 San Miguel	85,77	34,52	76,21	49,73	61,56 ± 0.5
6 Punta Nimá	63,55	48,21	23,46	35,44	42,67 ± 0.5
7 Aldea Tres Naciones	85,32	24,92	45,44	66,38	55,51 ± 0.5
8 El Remate	90,37	40,91	64,35	69,70	66,33 ± 0.5
9 Río Ixlú	77,37	29,12	65,73	63,17	58,85 ± 0.5
10 Jobompiche	78,04	38,51	60,38	48,05	56,25 ± 0.5
11 San Benito	86,52	48,32	79,11	83,98	74,48 ± 0.5
12 Santa Elena	82,16	38,24	78,82	65,68	66,22 ± 0.5
				PROM.TOT.=	52,96 ± 0.5

8.3.2 Gráfica de Resultados de Porosidad en Sedimentos:



**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**Determinación de Metales Pesados y Surfactantes
Alquilbencénicos en Sedimentos del Lago de Petén Itzá**

Informe de Tesis

Presentado por

Julio Roberto Juárez Pernillo

Para optar al título de

Químico

Guatemala, Junio de 2006

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**Determinación de Metales Pesados y Surfactantes
Alquilbencénicos en Sedimentos del Lago de Petén Itzá**

Julio Roberto Juárez Pernillo

Químico

Guatemala, Junio de 2006

**Junta Directiva de la Facultad de
Ciencias Químicas y Farmacia**

M.Sc. Gerardo Leonel Arroyo Catalán	Decano
Licda. Jannette Sandoval Madrid de Cardona	Secretaria
Licda. Gloria Elizabeth Navas Escobedo	Vocal I
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal II
Licda. Beatriz Eugenia Batres de Jiménez	Vocal III
Br. Juan Francisco Carrascoza Mayén	Vocal IV
Br. Susana Elizabeth Aguilar Castro	Vocal V

Este trabajo está dedicado a todos aquellos hombres y mujeres que han empeñado sus vidas y ofrendado sus muertes en el anhelo de preservar para las futuras generaciones los maravillosos y amenazados legados de la naturaleza.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco ante todo al Señor Todopoderoso, quien me ha guiado a lo largo del camino del conocimiento, y de quien proviene toda ciencia y toda sabiduría verdadera.

Agradezco a mis padres, Anibal Juárez López e Irma Pernillo de Juárez, sin cuya paciencia y apoyo nada de esto sería posible. También al resto de mi familia: Sergio Fernando, Jorge Rodrigo, Claudia Deyanira, Maynor Ariel, Ariel Isai, Daniel André y Annie, por ser motivación y ejemplo cada día de mi vida.

Agradezco a todos mis familiares, tíos, tías, primos y primas, en especial a mi abuelita Carlota López Vda. de Juárez (Q.E.P.D), y a mi tío Marco Tulio Pinelo, quienes junto a mi padre me enseñaron a amar al Petén.

Agradezco al Departamento de Análisis Inorgánico y a la Unidad de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, en especial a los licenciados Francisco Pérez Sabino, Pedro Jayes, Bessie Oliva, Silvia Echeverría y Paty Navas, por el variado y acertado apoyo que brindaron a la realización de esta investigación desde su inicio hasta su culminación.

Agradezco a la Asociación de Amigos del Lago de Petén Itzá, especialmente al Dr. Jorge Fuentes Puga; a PROPETEN y ARCAS, por su invaluable apoyo logístico durante los muestreos.

Agradezco a RGH S.A., especialmente a los licenciados Jorge García, Johanna Chew y Lorena García; y a Soluciones Analíticas S.A., especialmente a la Licda. Bárbara Cruz Cano, por su indispensable e insustituible apoyo durante el proceso de análisis de las muestras.

Agradezco a mis amigos Edwin Taracena y Carmela Barrientos, sin cuyo formidable apoyo y asistencia este trabajo no hubiese podido realizarse. Así mismo, deseo agradecer, por su inestimable compañía y apoyo a lo largo de la carrera, a mis amigos: Luis Mejía, Oliver Ortiz, Idolly Carranza, Juan Vossberg, Heidy Florian, Sindi Hernandez, Mónica González, Carolina Palma, Emilia Quan, Pedro Ordoñez, Paty Ramirez, Cariño Morales, Carlos Tobar, Erick Estrada, Edie Mendoza, Mariano Navas, Miguel Emilio Morales, Renato Torres, Franz Barrios, Abraham Vásquez, Claudia de León, Renato Lemus, Claudia Arriaga, Oswaldo Martinez, Jason Marroquín, Mario Rodas, Rodrigo García, Carmen Garnica, Johanna Romero, Alicia Arévalo, Rodrigo Blanco, Majat Mashid, Manuel Leal, Rubén del Águila, Claudia Rodríguez, William Montenegro, Roxanda Miyares, David Marín, Carlos Lucero, Julio Estrada y César Izquierdo.

1. RESUMEN

En el presente trabajo, se presentan los resultados de los análisis efectuados sobre muestras de sedimento superficial del lago de Petén Itzá de doce puntos selectos, durante el periodo de abril a diciembre de 2002. Los análisis consistieron en la medición de las concentraciones de metales pesados: cromo (4.79 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), cadmio (2.36 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), cobre (46.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), plomo (41.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), hierro (2904.30 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), manganeso (124.57 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), y zinc (57.42 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*); metales alcalinos y alcalinotérreos: magnesio (5203.29 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), calcio (171872.37 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), y potasio (198.18 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*); y el nutriente limitante fósforo (264.61 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco*), medidos por la técnica de absorción atómica. Los análisis comprendieron además la cuantificación de surfactantes alquilbencensulfónicos lineales (LAS), de la serie homóloga de 10 a 13 carbonos (63.5 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco*), y de surfactantes nonilfenólicos (nonilfenolpolietoxilato de sodio (NPEO) y nonilfenol (NP) (18.9 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco*), por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño. Se incluyen además los parámetros fisicoquímicos pH ($8.40 \pm 0.05^*$), temperatura (29.8 ± 0.5 °C*), potencial redox (-92 ± 0.5 mV*), oxígeno disuelto (6.93 ± 0.05 mg/L*), y conductividad (530 ± 0.5 μS*), del agua superficial del lago para cada punto de extracción, los cuales son de vital importancia para la interpretación de los comportamientos y tendencias de los parámetros estudiados en los sedimentos subyacentes. Se presentan así mismo, los resultados del análisis de porosidad de los sedimentos (52.96 ± 0.5 %*).

Se encontró que la concentración de metales pesados en los sedimentos podría estar siendo influenciada por el método agrícola de tala y roza, el cual se practica estacionalmente en los territorios circundantes al lago. Se encontró además que las áreas de más alto índice de población presentan mayor contaminación por detergentes, aunque las variaciones entre la temporada seca y húmeda enmascaran esta tendencia.

(*): Resultados Promedio.

2. INTRODUCCIÓN

El manejo racional de los recursos hídricos es de importancia fundamental en el mundo moderno. La vida es imposible sin el agua. Esta es la pieza clave en la aparición de la vida sobre la tierra, y hoy día, sigue siendo el más vital de los recursos. Su disponibilidad determina directa o indirectamente la mayoría de los aspectos en cuanto al modo de vida moderno, desde la ubicación de las ciudades, pasando por la producción alimenticia, hasta el desecho de los residuos. La actividad humana incide en la condición de las reservas del vital líquido en modos que no siempre se comprenden de inmediato, pero sin embargo, determinan efectos de un rango mucho más amplio que el que se propone a cotidiana consideración. La carencia de una cultura que promueva la adquisición de una conciencia de estos efectos entre las grandes masas de población ha acarreado el establecimiento de hábitos de consumo perjudiciales que socavan paulatina pero seguramente las bases mismas de la salud y bienestar de estas mismas comunidades, al considerarse que nuestras grandes masas acuáticas sean el principal destino de los desechos de las actividades industriales y de consumo. Debido a factores fisicoquímicos, el agua misma no puede albergar una cantidad ilimitada de contaminantes, aún se trate de extensiones vastas. Los contaminantes se van acumulando progresivamente en los lechos cenagosos de estos reservorios acuáticos, almacenándose en los sedimentos, y permitiendo de este modo tener acceso a un material que guarda en su constitución los indicios que, bajo un análisis adecuado y exhaustivo, permiten la comprensión del estado presente y pretérito de la contaminación existente en los cuerpos de agua. Los sedimentos son páginas abiertas a la historia misma de un cuerpo de agua, ya sea vivo o, como en el caso de las rocas sedimentarias, ya desaparecido hace mucho tiempo. El presente estudio permite una aproximación evaluativa al estado más reciente en el desarrollo de la historia de uno de los cuerpos de agua más importantes con que cuenta la Republica de Guatemala, el Lago de Petén Itzá, ubicado en una región con una importante historia que se remonta a miles de años en la antigüedad, y que se encamina a paso firme a un futuro en el cual, de tomarse las acciones pertinentes y responsables que aseguren un manejo racional de este recurso, tiene la opción de tomar un sendero

diferente al que han recorrido otros lagos que han sufrido el deterioro ambiental y la imprevisión ecológica.

3. ANTECEDENTES

3.1 *Geología*

El Lago de Petén Itzá se ubica en una cuenca de drenaje interior superficial. Su eje más largo se extiende de este a oeste, con una cuenca subsidiaria menor, hacia el sudeste, paralela con la cuenca principal, al norte, y separada de ella por la *península de Tayasal*. Esta situado a 16.55° N y 89.53° O, hallándose a sólo 110 metros SNM. De origen cárstico, a diferencia de la mayoría de los lagos en las tierras altas de Guatemala (a más de 970 metros SNM), que son de origen volcánico. Está sometido a una alta tasa de precipitación pluvial, de entre 970 a 2600 mm/año, así como a una alta temperatura promedio, de entre 15° a 37° C. Como consecuencia, la evaporación alcanza un valor similar a la precipitación. La humedad relativa es de entre 55% a 91%. (1)

3.1.1 *Propiedades de las Rocas que Afectan las Aguas Subterráneas*

3.1.1.1 *Acuíferos:*

Las aguas subterráneas se encuentran en muchos tipos de formaciones geológicas; aquellas conocidas como *acuíferos* son de la mayor importancia. Un acuífero puede ser definido como una formación que contiene suficiente material saturado permeable como para rendir cantidades significativas de agua a pozos y manantiales. Esto implica una habilidad para almacenar y para permitir el tránsito del agua; ejemplos típicos pueden ser las arenas no consolidadas y gravas. Se entiende generalmente que un acuífero incluye la porción insaturada de la unidad permeable. Pueden hallarse en la literatura sinónimos tales como “reserva subterránea” o “manto acuífero”. Los acuíferos son generalmente de área extensa y pueden descansar sobre o debajo de un *lecho de confinamiento*, el cual puede estar definido como un material relativamente impermeable adyacente estratigráficamente a uno o más acuíferos. (2)

3.1.1.2 Propiedades Geológicas de los Acuíferos Calizos:

Las calizas varían en densidad, porosidad y permeabilidad dependiendo del grado de consolidación y desarrollo de zonas permeables luego de su deposición. Aquellas que son más importantes como acuíferos contienen considerables proporciones de la roca original, la cual ha sido disuelta y removida. Las aperturas en la caliza pueden variar desde poros microscópicos originales a la disolución de grandes cavernas subterráneas que forman canales subterráneos suficientemente grandes como para transportar flujos enteros y arroyos. El término *río perdido* se utiliza frecuentemente para designar un arroyo que desaparece completamente bajo un terreno calizo. Grandes manantiales pueden, así mismo, ser encontrados en áreas de roca caliza.

La solubilidad de carbonato de calcio, CaCO_3 , en el agua ocasiona presencia de agua *dura* en los acuíferos calizos; además, por disolución de las rocas, el agua tiende a incrementar el espacio intersticial y la permeabilidad con el tiempo. La disolución de la caliza con el tiempo origina terrenos *cársticos* (El término *karst* deriva de la forma alemana de la palabra eslávica *kras* o *krs*, que significa “lugar negro sin agua”). Además, es el nombre germánico de un distrito al este de Trieste que posee tal tipo de terreno.), caracterizados por canales disueltos, depresiones cerradas, drenajes subterráneos a través de sumideros, y cavernas. Estas regiones contienen normalmente grandes cantidades de agua subterránea.

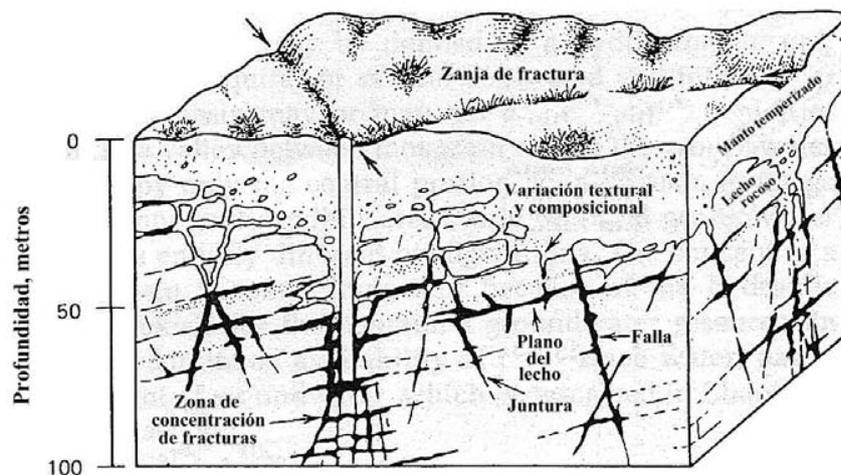


Figura 1: Factores de influencia en la distribución de cavidades en rocas carbonáceas.

(2)

3.1.1.3 Porosidad:

Aquellas porciones de una roca o suelo que no se halla ocupada por materia mineral, puede ser ocupada por agua subterránea. Estos espacios son conocidos como *poros*, *intersticios*, o *cavidades*. Debido a que los intersticios sirven como conductos de agua, ellos tienen importancia fundamental para el estudio del agua subterránea. Típicamente, son caracterizados por su tamaño, forma, irregularidad y distribución. Los intersticios se formaron originalmente por los mismos procesos geológicos que gobernaron el origen de las formaciones geológicas que se encuentran en rocas sedimentarias e ígneas. Los intersticios secundarios se desarrollan luego de que la roca se ha formado, manifestándose como juntas, fracturas, aberturas drenadas por líquidos, plantas o por animales. Con respecto del tamaño, los intersticios pueden clasificarse como *capilares*, *supercapilares* y *subcapilares*. Los intersticios capilares son suficientemente pequeños como para que las fuerzas de tensión superficial retengan el agua en su interior; los supercapilares son aquellos más grandes que los capilares y los subcapilares. Los subcapilares son tan pequeños que el agua se sostiene principalmente por fuerzas adhesivas. Dependiendo de la conexión entre los diversos intersticios, pueden caracterizarse como *comunicados* o *aislados*. (2)

La *porosidad* de una roca o suelo es una medida de los intersticios o cavidades que contiene, expresado como la proporción del volumen de los intersticios respecto del volumen total. Si α es la porosidad, entonces:

$$\alpha = v_i / V , \quad (\text{Ec. 1})$$

donde v_i es el volumen de los intersticios y V , el volumen total. La porosidad puede también ser expresada por:

$$\alpha = (\rho_m - \rho_d) / (\rho_m) = 1 - (\rho_d / \rho_m), \quad (\text{Ec. 2})$$

donde ρ_m es la densidad de las partículas minerales (densidad de los granos), y ρ_d es la densidad del conglomerado total. La densidad de las rocas sólidas varía con el tipo de mineral. Para material de aluvión, donde el cuarzo es el mineral predominante, un valor de 2.65 g/cm^3 es típico; la caliza y el granito caen en el rango de $2.7\text{-}2.8 \text{ g/cm}^3$, y el basalto puede aproximarse a los 3.0 g/cm^3 .

El término *porosidad efectiva* se refiere a la cantidad de espacio intersticial disponible para el flujo de fluido y también puede expresarse como la proporción de

intersticios respecto al volumen total. La porosidad puede también representarse como porcentaje al multiplicar los resultados de las anteriores dos ecuaciones por 100. Los términos porosidad *primaria* y *secundaria* están asociados con los intersticios *originales* y *secundarios* respectivamente. (3)

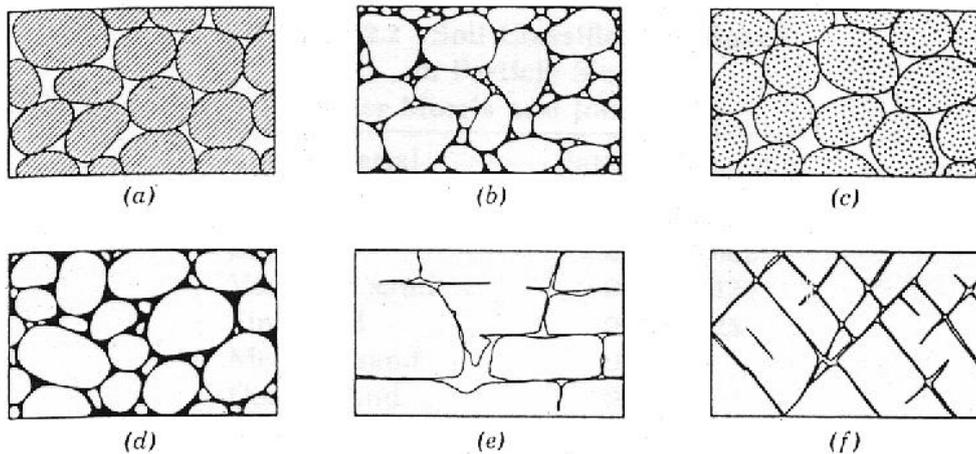


Figura 2: Diversos tipos de intersticios y su relación con la porosidad : (a) depósitos sedimentarios bien ordenados con alta porosidad; (b) depósitos sedimentarios pobremente ordenados con baja porosidad; (c) depósitos sedimentarios bien ordenados consistentes en guijarros que son así mismo porosos, de modo que poseen una muy alta porosidad en conjunto; (d) depósitos sedimentarios bien ordenados cuya porosidad ha sido disminuida por la deposición de material mineral en los intersticios; (e) rocas cuya porosidad es el resultado de disolución; (f) rocas cuya porosidad es el resultados de fracturamiento. (2)

3.1.1.4 Medición del Contenido de Agua:

La determinación del contenido de agua en diversos tipos de suelos y sedimentos puede lograrse por medio de varios métodos directos, basados en la remoción del agua de la muestra por evaporación, lixiviación o reacciones químicas, seguido de la medición de la cantidad de agua removida. Así, el *método gravimétrico*, involucra el pesado de la muestra húmeda, luego la remoción del agua por secado en un horno y el re-pesado de la muestra seca. Los métodos indirectos consisten en la medición de alguna propiedad de la muestra afectada por el contenido de agua, específicamente, la conductividad eléctrica y

térmica y la capacitancia eléctrica de materiales porosos, varía con el contenido de agua. Otro instrumento útil para medir la humedad de un suelo o sedimento es la *sonda de neutrones*. Cuando se baja en un tubo de diámetro pequeño en el suelo, la determinación de la humedad se realiza como función de la profundidad. El instrumento contiene una fuente de neutrones rápidos de radio-berilio, así como un detector de neutrones lentos. Los neutrones rápidos se vuelven lentos por las colisiones con el hidrógeno, y debido a que la mayoría del hidrógeno en el suelo se asocia a la presencia de agua, la intensidad de los neutrones lentos mide el rendimiento, luego de una calibración, del contenido local de humedad del suelo. (2)

3.1.1.5 Manejo de Sedimentos

Los métodos de recolección y almacenaje de sedimentos varían considerablemente con los objetivos específicos del estudio. Deberá removerse toda el agua sobrenadante que sea posible de las muestras antes de colocarlas en el contenedor de muestras o agregarla a una muestra compuesta. Se deberá minimizar el espacio de aire superior, permitiendo algún espacio para que la muestra pueda ser rehomogenizada en su contenedor original. Deberá extraerse el agua de porosidad tan pronto sea posible luego de la recolección de la muestra. Si el sedimento no puede ser procesado inmediatamente, debe almacenarse en hielo o refrigerarse a 4° C. La toxicidad del agua de porosidad extraída de sedimentos refrigerados puede cambiar considerablemente luego de un periodo de semanas o aún días. (4)

3.1.2 Consideraciones Geomórficas y Drenaje

En los alrededores del lago Petén Itzá se identifican claramente tres unidades geomórficas, que se describen a continuación:

3.1.2.1 Primera Unidad Geomórfica:

Una unidad geomórfica se ubica al sur del lago, caracterizada por cerros de poca altura de forma cónica y que se encuentran aislados entre si, definiendo el flanco norte

del arco de la Libertad. Estos cerros definen la topografía cárstica denominada como *ruiforme típica* del periodo de senilidad. (5)

3.1.2.2 Segunda Unidad Geomórfica:

La segunda unidad geomórfica se localiza en el centro del Peten y sobre ella se encuentran los lagos y lagunas de la región. Se caracteriza por una topografía de escaso relieve, sin ninguna prominencia topográfica con una pendiente entre 5° y 7° inclinada hacia el norte.

Esta unidad se extiende con una forma de faja orientada este-oeste y delimitada al sur por la unidad geomórfica mencionada al inicio y la unidad definida y ubicada al norte. Esta unidad limita más claramente con la falla Petén Itzá (al norte del lago del mismo nombre), y la falla inferida al sur. En esta unidad por criterios geomórficos se puede estimar que afloran rocas de grano fino (tobas finas), y se puede inferir que se encuentra el sinclinal correspondiente que cierra la estructura. Esto también lo sugiere la configuración topográfica observada con ayuda de la fotografía aérea, donde se aprecia un alineamiento que puede corresponder con la nariz del sinclinal. (5)

3.1.2.3 Tercera Unidad Geomórfica:

La tercera y última unidad geomórfica se define al norte de la falla Petén Itzá, y por lo tanto al lado norte del lago. Se observa una topografía diferente donde la red de drenaje es difícil de definir. (5)

En la zonas aledañas al lago Petén Itzá se identifican algunas características típicas del paisaje cárstico, tales como: ausencia de circulación superficial de algunas formas ciegas, dolinas y uvalas, presencia de valles ciegos, cavernosidad, ej: Gruta de Cobitzinaj, Las Víboras y algunas partes altas del área específicamente al sur, se observa una cubierta vegetal escasa. Esto último se observa en las fotografías aéreas.

La región esta surcada por redes hidrográficas muertas, sin función permanente y aparentemente, tampoco accidental. Esto da en algunos lugares al terreno cárstico un

aspecto particular que lo aproxima a regiones de drenaje normal. Esto es evidente únicamente al sur del área.

En el centro del área se desarrolla un sistema de drenaje más normal, en tanto que al norte es la zona de más difícil identificación del drenaje. (6)

Al norte del lago se puede observar que existen afloramientos principalmente de tobas finas de color café claro estratificadas y que cubren la orilla noreste del lago Petén Itzá. En este borde se aprecia que afloran rocas calcáreas de color crema, en donde se identifica que las rocas tienen una alta proporción de arcillas y que están fuertemente trituradas dando la evidencia de falla en la región. Los afloramientos del norte del lago se aprecian fuertemente triturados, lo cual se reconoce en el noroeste del lago en donde afloran rocas calcáreas, así como en el borde noreste en donde afloran tobas. En estas rocas la densidad de fracturamiento y diaclazamiento es mayor, pero a pesar de esto la circulación de agua que existe a través de estas rocas se estima de mínimo a escaso, dado el grado de arcillas que contienen estas rocas, en el caso de las rocas calcáreas, o por lo fino de su grano en el caso de las tobas. (5)

Al norte del lago Petén Itzá, específicamente al noroeste, localmente se reconocen evidencias de carstificación en las rocas calcáreas. (6)

Los afloramientos del norte del lago se cree que representan una barrera impermeable en el borde noreste y semipermeable en el borde noroeste. Es una barrera impermeable en la zona del lago Petén Itzá en donde afloran las tobas, y es una zona semipermeable en el área en donde afloran las rocas calcáreas en donde la permeabilidad y porosidad es favorecida por la escasa carstificación y fallamiento que afecta a estas rocas. (5)

En términos generales el borde norte, representa una barrera semipermeable que no permite una libre circulación del agua subterránea hacia el norte. Los afloramientos que se observan al norte del lago Petén Itzá constituyen el escarpe de la falla Petén Itzá. En el borde sur del lago Petén Itzá no se puede apreciar ningún afloramiento de roca.

El fondo del lago Petén Itzá se caracteriza por una superficie inclinada (3° ó 5°), razón por la cual en el lago se encuentra la mayor profundidad dispuesta paralela al borde norte del lago. Es posible que el fondo del lago localizado al noreste, este ocupado

principalmente por rocas impermeables, tobas, similares a las que afloran en el borde noreste del lago. Aunque en el lado noroeste es posible que el fondo del lago este ocupado por rocas calcáreas, similares a los afloramientos que se localizan en el borde noreste. La inclinación del fondo del lago se representa en el perfil A-A'. (ver Anexo 13.2) (5)

La mayoría de afloramientos observados en los taludes de las carreteras que conducen de Santa Elena a Tikal, Santa Ana, San Francisco, así como en las cavernas de Cobitzinaj y en la carretera que rodea al lago de Petén Itzá, se puede apreciar que el contenido de arcillas es alto, llegando en algunas rocas a constituir un 40%. (5)

Las rocas en zonas muy locales manifiestan un enriquecimiento en contenido del CaCO_3 . Esto se puede apreciar en las cavernas de Cobitzinaj. También hace que el desarrollo cárstico sea limitado y se efectúa en zonas aisladas unas de otras, lo que también es sugerido por la configuración topográfica. (5)

En las cavernas de Cobitzinaj, se observa abandono de las cavidades superiores, formación de estalactitas, estalagmitas (sin circulación de agua en su interior, o sea que no existe deposición de CaCO_3 , por ende fosilización de las cavernas superiores, sin mayor circulación de agua subterránea. Se hace necesario el levantamiento topográfico-geológico de las cavernas de la región, para determinar la dirección preferencial en que se desarrollan los sistemas cársticos, así como conocer si estos se desarrollan a través de los sistemas de diaclazamiento, estratificación o fallamiento de la zona, aunque como hipótesis inicial de trabajo se cree que la dirección preferencial en que se desarrollan las cavernas es a través de las zonas de falla y es en ésta dirección en que se desarrollan los principales sistemas cársticos de la región. Aunque puede existir material carstificado siguiendo el diaclazamiento, y en menor proporción, a través de la estratificación. (5)

Según Dengo (1983), esta región ha estado desde fines del Plioceno-Pleistoceno en un proceso eustático, es decir, de elevación de la plataforma continental, razón por la cual en esta zona podría existir superposición de los procesos cársticos. Debe de analizarse detenidamente si en la región existen dos o más ciclos de carstificación superpuestos, o un ciclo en su fase Senil que ha ido renovándose al levantarse la región.

La importancia que tiene definir la cavernosidad de la región es porque, a través de estas se desarrolla el drenaje subterráneo del lago Petén Itzá. También permitiría

determinar las características de los acuíferos, definir los niveles freáticos, así como el flujo subterráneo. Es importante investigar estos aspectos, como determinar la dirección o direcciones de aporte del agua subterránea hacia el lago. Aunque una idea generalizada y aun sin comprobarse en el campo, indica que el agua subterránea de aporte proviene del sur del lago, específicamente, el agua circula en el flanco norte del Arco de la Libertad. (ver Anexo 13.2) Aunque pueden existir otras zonas de aporte en otras direcciones, ésta se considera la de mayor importancia. (5)

Las diferencias en la cavernosidad de la zona sur y la del norte incide en un decremento de la circulación del agua subterránea en la zona de drenaje del lago de Petén Itzá. (5)

3.1.3 Generalidades Geológicas

El área se ubica dentro de la unidad morfoestructónica denominada como “*plataforma de Yucatán*”. Dengo (1983), define a esta unidad de la siguiente manera: “La designación de plataforma estructuralmente corresponde a un área que durante la mayor parte de su historia geológica se ha mantenido como una masa rígida, por lo cual ha sido poco afectada por plegamiento intenso y que presenta únicamente amplios pliegues de flancos muy poco inclinados y fallas de tipo normal. Sus características estratigráficas indican que ha sido levantada y sumergida con relación al nivel del mar a través de su historia como una unidad tectónica estable. Este tipo de situación estructural ha resultado en una gran extensión de topografía baja que comprende la Península de Yucatán y la parte central y norte del Petén. En su porción sur, la plataforma presenta un amplio pliegue en dirección este-oeste denominada *Arco de la Libertad*. A lo largo del eje del Arco posteriormente se formó el graben de Petén Itzá”. (5)

La estratigrafía de esta área presenta únicamente la formación Sta. Amelia, identificada y así denominada por Vinson (1962), quien realizó una amplia descripción de esta formación. Dengo (1983), la describe mas sucintamente. El mapa geológico del Anexo 13.3 se hizo en base principalmente de los estudios de Vinson (1962), y actualizado con la información que presenta Dengo (1983), que se presentan a continuación. (5)

3.1.4 Unidades Estratigráficas

3.1.4.1 Formación Santa Amelia (Cretácico Superior - Eoceno Inf.):

En los alrededores del lago Petén Itzá, afloran rocas definidas como pertenecientes a la formación Santa Amelia. La formación Santa Amelia comprende rocas dolomíticas, calizas y margas que corresponden a una sedimentación de plataforma continental, y definidas como pertenecientes del grupo Petén (Eoceno inferior). Gallagher definió esta formación en base de los afloramientos ubicados cerca de Santa Amelia, Petén, ubicados en las coordenadas 90°03' oeste long. y 16°16'25" norte lat., a una elevación de 100m. La sección tipo esta expuesta entre Santa Amelia, Petén, el río "La Pasión" y el río "Santa Amelia", a pocas millas al sur. Esta formación esta bien expuesta en los flancos del Arco La Libertad, en el norte de Belice y en la región de Lacantún al este de Chiapas, México, en donde esta formación exhibe una moderada topografía cárstica. (5)

Esta formación se caracteriza por dolomitas de color crema microgranulares, comúnmente interestratificadas con arcillas evaporíticas de color rojo y brechas calcáreas. Zonas lenticulares de calizas delgadas y de estratos gruesos de *gibbsite* se observan en esta formación, aunque son poco comunes zonas de anhidrita en la superficie. El espesor de la formación Santa Amelia en la sección tipo es de 1,300 m., un espesor mayor lo sugieren, los amplios afloramientos del norte de la laguna "La Gloria", en el flanco norte del Arco La Libertad. (5)

3.1.4.2 Formación Buena Vista (Eoceno Sup.):

La formación Santa Amelia subyace en el norte, en contacto normal por la *formación Buena Vista*. La formación Santa Amelia esta separada de la formación Buena Vista por 200 m. de evaporitas que localmente se compone de *gibbsite* pura, lo cual define la base de la formación Buena Vista. La zona evaporítica se extiende a través del Petén desde cerca del borde de "Dos Lagunas" al norte y noroeste del Petén, hasta el borde oeste de "Paso Caballos", razón por la cual los nacimientos de agua ubicados en las cercanías de Paso Caballos son salobres al paladar y tienen una alta conductividad eléctrica. (5)

3.1.4.3 Formación Lacantún (Oligoceno Superior-Plioceno):

En el flanco sur del Arco La Libertad, la formación Santa Amelia subyace discordantemente bajo la *formación Lacantún*. Esta disconformidad marca la más grande discordancia angular dentro del intervalo cenozoico-mesozoico en Guatemala. (5)

3.1.4.4 Otras Formaciones:

En la localidad tipo, la formación Santa Amelia muestra variaciones verticales y horizontales hacia perfiles de aguas someras de la *formación Reforma*, también del grupo Petén

También se ha reportado que la formación Santa Amelia subyace bajo rocas del oligoceno y plioceno en el oeste de la Península, equivalente a la formación Buena Vista.

Como resultado de la erosión, la *formación Santa Elena* sobreyace a las *formaciones Cobán, Campur y Lacandon*.

Las formaciones Santa Amelia y Buena Vista son generalmente equivalentes a las definidas como "*Peten Chalk*" (Oligoceno), y "*Mioceno Chalk*" de Sapper (1937). Las margas y calizas descritas por Wadell (1938), y referidas por Sapper como "*Peten Chalk*", son generalmente referidas al norte del Peten y al flanco noroeste de las Montañas Mayas. Este es el principal afloramiento del área donde se reconoce la formación Santa Amelia como del Eoceno inferior.

Los "*Santo Toribio Beds*", definidos por Wadell (1938), en donde se incluyen limolitas verdes y rojas, areniscas rojas y facies conglomeráticas de la formación Santa Amelia, se encontraron cerca de Santo Toribio, al este del centro del Peten. Estos estratos tienen un espesor máximo de 110 m., y ocurren localmente varios cientos de metros arriba de la base de la formación Santa Amelia. (5)

3.1.5 Paleofauna

La paleofauna identificada incluye: *Truncorotalia*, *Globorotalia*, *Globigerina* y asociaciones bentónicas esencialmente idénticas a las encontradas en la *formación Caribe* del Eoceno temprano. La formación Santa Amelia se caracteriza por la presencia de miliólidos, algas y moluscos lo cual, refleja que fue depositada en aguas someras de la

plataforma continental. Esta formación tiene relativamente poca variedad de fauna en el norte del Peten. (5)

3.2 Definición de Contaminación, Polución y Calidad Base del Agua

El término polución se deriva de la palabra latina *pollere*, que significa “ensuciar” o “manchar”. Los términos polución, contaminación, y degradación del agua, aire o tierra, se usan como sinónimos para describir condiciones deficientes de aguas superficiales y subterráneas. Probablemente la definición de contaminación más aceptada por los científicos es la “*interferencia irracional con los usos benéficos de un recurso*”. En Estados Unidos, la definición legal de polución está incluida en el Acta de Calidad del Agua (Water Quality Act – Sec. 502-19, U.S. Congress, 1987):

“El término contaminación se refiere a la alteración creada o inducida por el hombre, a la integridad química, física, biológica y radiológica del agua.”

El término “*integridad*” significa “*estar inalterado*”, por consiguiente, “*alteración de la integridad*” significa perjuicio o deterioro. Una definición útil y alternativa es la siguiente:

“Contaminación es el cambio en la calidad física, química, radiológica o biológica de un recurso (aire, tierra o agua), debido a las actividades del hombre que pudiesen ser perjudiciales al uso existente, intencional o potencial del mismo recurso.”

De acuerdo a esta definición, la contaminación se diferencia de cambios en la calidad del ambiente debidos a causas naturales, tales como erupciones volcánicas, deposición de cenizas aéreas provenientes de incendios forestales naturales, erosión natural, y otros, aún si tuviesen el mismo potencial de impacto adverso en el uso del recurso.

Dado que todos los metales pueden encontrarse en la naturaleza y son parte de la corteza terrestre, una distinción debe realizarse entre los metales originados por fuentes naturales y artificiales. Con ésta definición y con el hecho de que ambas fuentes contribuyen a la calidad del agua de cuerpos acuíferos superficiales, se tienen dos consecuencias importantes. Primero, si el contenido metálico de un cuerpo de agua, en sedimentos o en el agua misma, se debe a causas naturales, se considera como la “*calidad base*” (natural), del agua o sedimento. Segundo, sólo la contaminación de aguas y sedimentos provenientes de fuentes culturales que “perjudiquen la integridad de un recurso acuático” se consideran contaminación. (7)

De los muchos metales en la tabla periódica solamente cerca de una docena están presentes en sistemas acuáticos en cantidades que pueden ser peligrosos a la biota acuática y/o a la salud humana. (8) En los Estados Unidos, estos elementos metálicos son una parte de un grupo de contaminantes potenciales que han sido incluidos en los así llamados “*contaminantes prioritarios*”. La Unión Europea incluye dichos metales en su lista negra de contaminantes. (7)

3.3 *Distribución y Movilidad Medioambiental de Metales Tóxicos*

La difusión de los contaminantes es la responsable de la mayor parte de la polución ambiental por compuestos tóxicos, que pueden ser ya sea orgánicos ó inorgánicos. Los contaminantes inorgánicos están mayoritariamente en la categoría de los metales traza, los que pueden ser naturales o antropogénicos. (8)

La tabla periódica incluye más de 90 elementos desde el hidrógeno a los transuránidos y todos, excepto 20, pueden caracterizarse como metales. Tanto como 59 de estos metales elementales pueden clasificarse como “*metales pesados*” y son potencialmente tóxicos. Sin embargo, sólo 17 de estos metales están considerados como muy tóxicos además de accesibles en lugares a concentraciones que excedan los niveles de toxicidad. De estos 17 metales tóxicos, 9 están siendo movilizados en el ambiente por el hombre en proporciones que exceden en gran medida a su movilización por procesos geológicos naturales.

Los siguientes 13 metales han sido incluidos en la lista de “contaminantes prioritarios” por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency):

Antimonio:

Fuente natural: Estibnita (Sb_2S_3), manantiales geotérmicos.

Arsénico;

Fuente natural: Arsenuros y arsenatos metálicos, menas de sulfuros (arsenopirita), arsenita (HAsO_2), gases volcánicos, manantiales geotérmicos.

Berilio:

Fuente natural: Berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$), fenacita (Be_2SiO_4).

Cadmio:

Fuente natural: Carbonatos de cinc y cobre, menas de sulfuros.

Cromo:

Fuente natural: Cromita (FeCr_2O), óxido crómico (Cr_2O_3).

Cobre:

Fuente natural: Metal libre (Cu^0), sulfuro de cobre (CuS_2), calcopirita (CuFeS_2).

Plomo:

Fuente natural: Galena (PbS).

Mercurio:

Fuente natural: Metal libre (Hg^0), cinabrio (HgS).

Níquel:

Fuente natural: Minerales ferromagnesianos, menas de sulfuros ferrosos, pentladita ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$), óxido de níquel (NiO_2), hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_3$).

Selenio:

Fuente natural: Metal libre (Se^0), ferroselita (FeSe_2), depositos de uranio, esquistos negros, depositos de calcopirita-pantladita-pirrotita.

Plata:

Fuente natural: Metal libre (Ag^0), cloruro de plata (AgCl), argenturo (AgS_2), menas de cobre, plomo y cinc.

Talio:

Fuente natural: Menas de cobre, plomo y plata residual.

Cinc:

Fuente natural: Blenda de cinc (ZnS), willemita (ZnSiO_4), calamina (ZnCO_3). (7)

3.4 Procesos que Afectan el Destino de los Metales Tóxicos en Cuerpos de Agua

Pueden clasificarse en las siguientes cuatro categorías principales:

3.4.1 Procesos de Transporte

Los cuales pueden ocurrir de acuerdo a los siguientes mecanismos:

3.4.1.1 Advección:

Cuando los contaminantes, disueltos, suspendidos o adsorbidos en sedimentos suspendidos, son transportados por el flujo hidráulico.

3.4.1.2 Sedimentación:

Afecta los contaminantes suspendidos y aquellos que se hallan adsorbidos en sedimentos suspendidos. Además, la velocidad de deposición sedimentaria, puede afectar la concentración de contaminantes debido al equilibrio de adsorción-desorción.

3.4.1.3 Precipitación/Disolución:

Este puede considerarse como un proceso de transporte en tanto que causa un cambio en la fase del contaminante y puede afectar la disponibilidad del contaminante para otros procesos de transporte y transformación.

3.4.2 *Procesos de Transformación*

El más importante sería la *biomodificación*, la cual se lleva a cabo en el organismo microbiano. En el caso de compuestos tóxicos orgánicos, el metabolismo microbial puede alterar la toxicidad original del compuesto.

3.4.3 *Procesos de Especiación*

Los cuales incluyen:

3.4.3.1 *Equilibrio Ácido-Base:*

Esto determina los estados iónicos de ácido y bases y pueden influir en procesos de volatilidad y precipitación-disolución.

3.4.3.2 *Adsorción:*

Los compuestos orgánicos hidrófobos son adsorbidos hacia sedimentos suspendidos de acuerdo a un equilibrio de adsorción. El destino del material adsorbido es entonces correlativo al del sedimento suspendido. (7 y 8)

3.4.4 *Bioacumulación*

Se refiere a la intrusión de compuestos, usualmente tóxicos, no degradables y no asimilables en la cadena alimenticia. En éste contexto, la bioacumulación se refiere al sitio de toma primario de dichos componentes (las agallas de un pez, por ejemplo), mientras la *biomagnificación* se refiere a su toma como parte de un esquema de cadena alimenticio predador-presa (como el consumo de comida contaminada o predadores de orden inferior, por ejemplo). La bioacumulación es el paso final en la vía de los contaminantes en ambientes acuáticos. Esto no se considera como parte de las determinaciones de capacidad asimilativa de calidad y/o contaminación del agua; sino en vez, un punto de partida para determinar concentraciones permisibles de contaminantes en el agua. (7)

3.5 *Especiación de Metales Pesados en Sedimentos*

La actividad humana puede modificar grandemente los ciclos geoquímicos naturales de los metales pesados tóxicos. Su acumulación es de gran preocupación debido a que, contrario a los compuestos orgánicos xenobióticos, ellos no están sujetos a degradación. Esta actualmente reconocido que no es la cantidad total de concentración de un metal pesado dado lo que es de mayor importancia para el entendimiento de su comportamiento ambiental, sino que la clave para el flujo de un elemento metálico es su *especiación*, es decir, para un elemento dado, su *distribución entre sus especies o formas químicas*. Existen diversas formas en las cuales un metal pesado puede encontrarse en sistemas naturales acuáticos, por ejemplo, especies sólidas tienden a ser menos móviles que formas coloidales o disueltas. Compuestos lábiles se hallan en equilibrio con sus alrededores, mientras complejos inertes no lo están. La identificación de dichas clases de especies puede acarrear grandes implicaciones para entender el comportamiento de los metales pesados en sistemas naturales contaminados. La especiación de metales pesados en sistemas acuáticos ha sido descrita reiteradas veces, enfocándose comúnmente a sistemas de sedimentos acuáticos. Tras el concepto de especiación, debe resaltarse su relación con la reactividad geoquímica, transporte y fijación (movilidad), de dichos contaminantes en el sistema estudiado (7)

3.5.1 *Procesos y Tendencias Generales*

La movilidad de los metales pesados contaminantes depende de una más o menos compleja red de interacciones entre reacciones químicas acuosas y heterogéneas, así como de los fenómenos de coagulación y floculación de partículas. Las hidrólisis y acomplejamientos disolutivos tienden a incrementar la solubilidad de los metales pesados mientras que la precipitación y adsorción retardarán el transporte y disponibilidad del metal. La distribución del metal entre sus diversas especies posibles es el resultado de una serie de reacciones química heterogéneas en disolución.

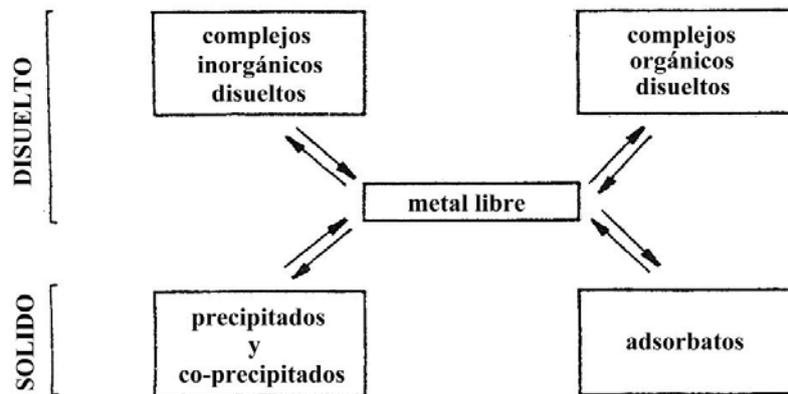


Figura 3: Esquematación general de la especiación geoquímica de los metales pesados (todos estos procesos tienden a coexistir con reacciones con otros cationes, incluyendo al H^+).

3.5.2 Reacciones que Decrecen la Solubilidad

3.5.2.1 Precipitación:

Dados los fenómenos químicos que se verifican en el agua (los cuales están gobernados por las interacciones con los sólidos del medio poroso a través del cual el agua circula), la precipitación de sólidos tales como carbonatos de metales, óxidos, fosfatos, silicatos, sulfuros o mezclas sólidas; limita la solubilidad de los metales y así impone un límite máximo para la concentración susceptible a transitar a través de acuíferos y sedimentos. Ha sido, por ejemplo, postulado por Nriagu (1974), que las concentraciones de plomo en sistemas acuáticos está limitada por la precipitación de una mezcla de minerales de plomo y fosfato (piromorfita y plumbogumita). (7)

3.5.2.2 Adsorción:

Los sedimentos proveen superficies disponibles para reacciones heterogéneas con solutos hallados en el agua de porosidad o intersticial. Mientras las áreas específicas superficiales de los suelos están en el mismo rango que algunos minerales que son buenos adsorbentes, los sedimentos tienden a ser de uno a varios ordenes de magnitud menores.

Tabla 1: *Propiedades superficiales de algunos minerales y suelos típicos*

Mineral o suelo	Área superficial (m ² /g)
Arcillas y barros	20-270
Cieno sedimentario	20-200
Barros arenosos y arenas arcillosas	10-70
Rendzinas	15-170
Caolinitas	7-30
Ilitas	65-100
Montmorilonitas	700-800
Óxidos de manganeso	30-300
Goethita	40-80
Arena acuífera calcárea	0.5-5

Varios tipos de isothermas de adsorción han sido observadas para metales traza.

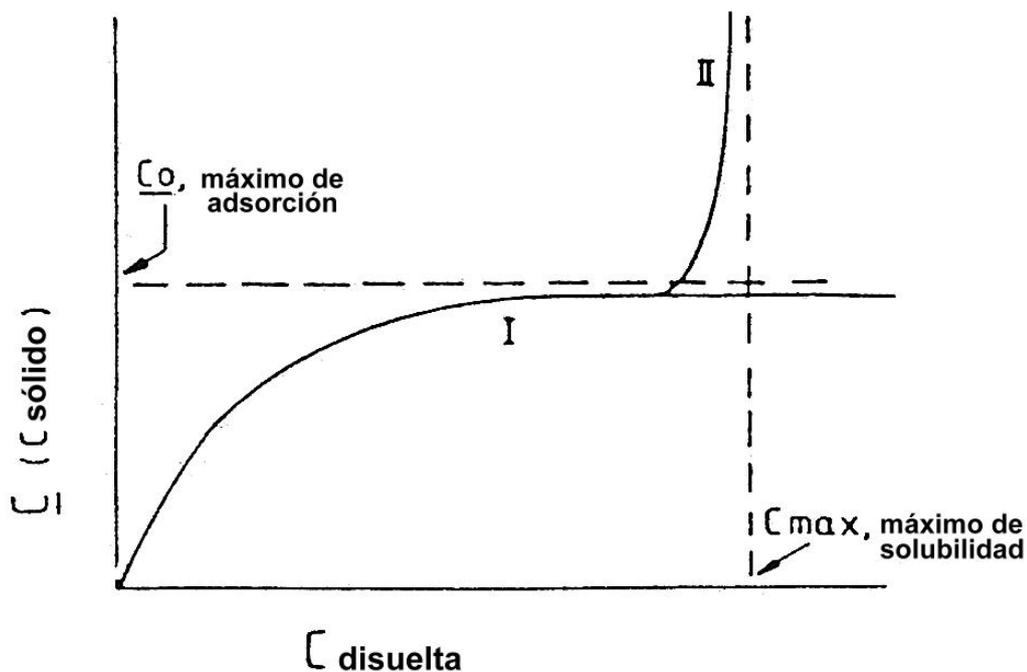


Figura 4: *Isoterma de Langmuir para metales traza.*

Las isotermas rara vez son lineales, lo cual depende bastante de la química del agua. Las isotermas de adsorción determinadas para un metal y un sólido, y esto es para un juego dado de parámetros químicos del agua, no pueden ser extrapolados a otras condiciones químicas. Esto es fácilmente explicable por la influencia de las condiciones químicas del agua sobre la especiación en disolución (competencia de otros cationes, incluyendo protones para las reacciones de adsorción, acomplejamiento e hidrólisis). El acercamiento desde isotermas, aunque muy conveniente para modelos de transporte a través de medios porosos de solutos adsorbibles (en especial aquellos cuya isoterma es lineal o casi lineal), no es muy práctica para fines predictivos cuando la química del agua y sólidos naturales no es homogénea. El modelo de acomplejamiento superficial (elaborado por Stumm 1982, Dzombak y Mogeneous 1987, Bourg 1989 y Davis y Kent 1990), puede aplicarse a todos los procesos de adsorción competitiva de metales pesados debidos a la composición química del agua, incluyendo el efecto del pH sobre la adsorción de los metales traza y sobre la superficie de carga, según la ecuación genérica siguiente :



donde M es el catión metálico con la constante de acomplejamiento superficial correspondiente $K_{\text{Superficie-M}}$. Este modelo es muy práctico para los parámetros de la especiación geoquímica debido a que la adsorción es considerada como una reacción clásica en solución, pero con sitios superficiales en vez de ligantes disueltos.

3.5.3 Reacciones que Incrementan la Solubilidad (Acomplejamiento Inorgánico y Orgánico en Solución)

Un buen número de reacciones químicas en solución pueden incrementar la solubilidad de los metales traza (acomplejamiento inorgánico, incluyendo hidrólisis y acomplejamiento orgánico, ambos con moléculas naturales y sintéticas), de acuerdo a la ecuación genérica (con un ligando protonable L) :



donde la analogía con la reacción de adsorción es evidente. (7)

El cloruro de hecho, bajo condiciones de contaminación acuática en la naturaleza, es el acomplejador inorgánico más eficiente para solubilizar metales pesados (Doner, en 1978 y Bourg, en 1983). Altas concentraciones son, sin embargo, requeridas (típicamente mayores a 0.01 M Cl⁻, dependiendo del metal). Por ejemplo, en un experimento de laboratorio, el mercurio (como su sal nitrada), fue filtrado a través de una columna de suelo arenoso, primero en ausencia y luego en presencia de iones de cloruro (Behra, 1987). En la primera parte del experimento, al ser inyectado en una solución 1 M de NaNO₃, el mercurio (calculado para estar presente mayormente como la especie neutra Hg(OH)₂), fue retenido significativamente por los sólidos arenosos. Cuando el electrolito de soporte fue cambiado a un medio con cloruros (1 M NaCl), el mercurio adsorbido fue cuantitativamente eluido con volúmenes de poro muy pequeños de solvente. Esta removilización es explicada fácilmente por el desplazamiento de la reacción de adsorción (desorción), de mercurio debido a la presencia en solución de iones cloruro promoviendo la formación de las especies iónicas no adsorbidas HgCl₃⁻ y HgCl₄²⁻.

Quelantes multidentados naturales y sintéticos son además formadores de complejos muy poderosos. Por ejemplo, la concentración de carbono orgánico disuelto (COD), en lechadas de desecho municipal es uno de los más importantes factores involucrados en la solubilización y migración subsiguiente de los metales pesados a través del suelo (Frost y Griffin, 1977; Fuller, 1983; Bolton y Evans, 1991). A mayor concentración de COD, mayor velocidad de migración. En la presencia de quelantes sintéticos tales como el AEDT, el comportamiento de adsorción de un metal pesado puede ser fuertemente modificado, debido a la nueva especiación soluble del metal (Bourg y Schindler, 1979; Bowers, 1982). (7)

3.5.4 *Especies Ternarias (Co-Adsorción y Co-Precipitación)*

Aunque las reacciones descritas anteriormente ocurren de hecho en la naturaleza, existen además una variedad de reacciones más complejas que las acompañan. En algunos casos la solubilidad de un metal puede ser controlada por la *coprecipitación*. Por ejemplo, ha sido sugerido (Rai, et al., 1986), que la solubilidad del Cr(III) en aguas naturales está limitada por una mezcla de hidróxidos de Fe(II)-Cr(III) (de la forma

$\text{Fe}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}$), en lugar del $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$. Por otra parte, bajo ciertas condiciones, los complejos orgánicos de metales pesados pueden adsorberse en sólidos ya sea por medio del metal o del ligante orgánico, dependiendo del sistema ternario organo-metal-sólido del que se trate (Bourg y Schindler, 1978; Davis y Leckie, 1978; Bourg, 1983 y 1988). La solubilidad en suelos de los metales pesados (p.ej.: Hg, Pb y Cu, que presentan fuertes asociaciones con compuestos orgánicos naturales), se espera que se relacione estrechamente con el comportamiento de la materia orgánica (solubilización vrs. insolubilización, Bourg y Schindler, 1985). (7)

3.5.5 *Cinética y Reversibilidad de las Reacciones Geoquímicas Involucradas en la Especiación*

Las variadas reacciones que controlan la especiación de un metal dado pueden ser más o menos veloces comparadas con reacciones químicas competidoras o con otros procesos no químicos (p.ej.: transporte advectivo o absorción biológica). La información cuantitativa sobre la desorción de metales pesados desde suelos y sedimentos no es abundante. Por ejemplo, el grado de reversibilidad de adsorción del Cd por suelos y sedimentos calcáreos decrece con el tiempo de contacto entre la solución acuosa de Cd y el adsorbato. Para suelos y sedimentos arenosos y gredosos, la desorción del Cd fue bastante rápida (algunas horas), aun cuando la adsorción fuese rápida (equilibrio en menos de una hora). Tal parece, por consiguiente, que la adsorción podría ser un mecanismo de atenuación eficiente sólo en presencia de sólidos calcáreos. Otros sólidos podrían proveer solamente de algún retardo (del tipo de las columnas cromatográficas), en el transporte del Cd. Inversamente podría predecirse que la descontaminación podría ser menos eficiente para suelos y sedimentos calcáreos. Como ejemplo, se muestra a continuación los diagramas que resumen los resultados de experimentos de laboratorio para el Cd (Figura 5), y el Cr (Figura 6), y se ilustra la complejidad involucrada en la estimación de la especiación de estos metales.

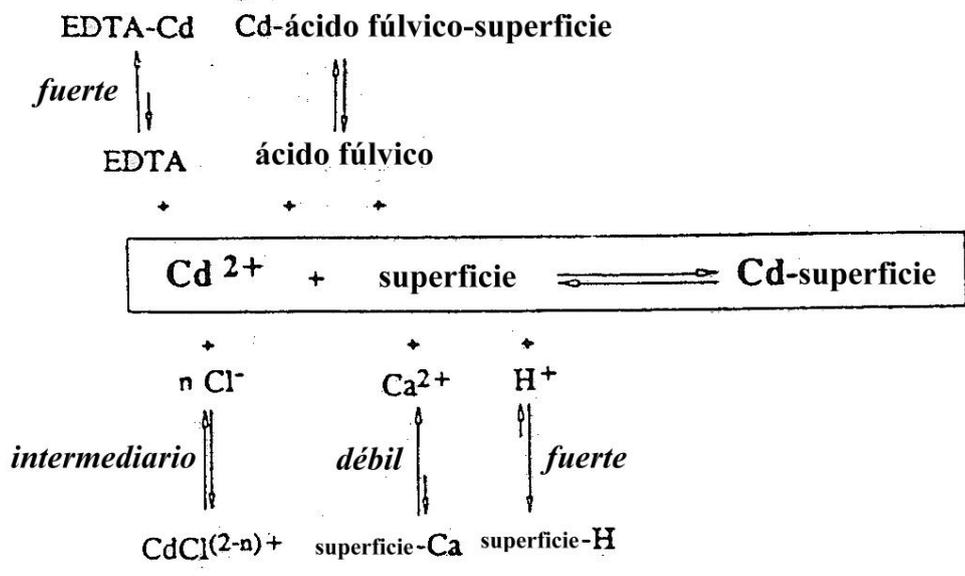


Figura 5: Reactividad química (estequiométrica y fuerza de las reacciones), del cadmio en presencia de sólidos acuíferos calcáreos.

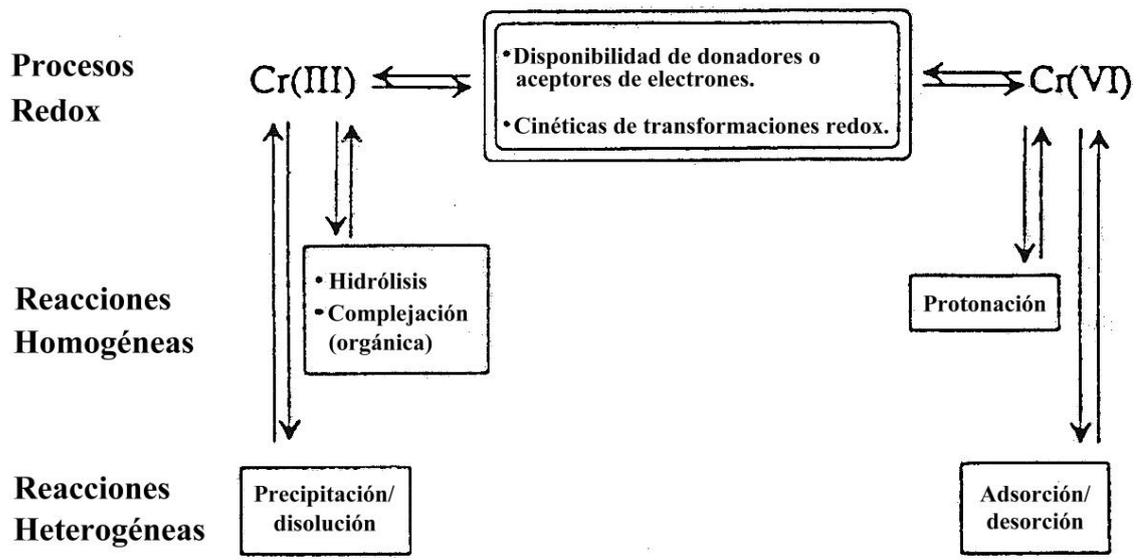


Figura 6: Especies predominantes del cromo en ambientes subacuáticos.

(7)

3.6 *Predictividad de las Tendencias de Especiación*

3.6.1 Movilidad Natural

A medida que el agua percola a través de suelos y sedimentos adquiere, debido a reacciones geoquímicas heterogéneas, su composición química intrínseca (relativa a los sólidos naturales encontrados). Esta distinción química del agua es el resultado de la actividad biológica circundante, interacciones sólido-agua y mezclas física del agua. La composición química resultante puede además variar en espacio y tiempo.

La atenuación natural de los metales pesados en el ambiente subacuático es marcadamente variable dependiente de las propiedades biogeoquímicas locales del sistema investigado. Según las tendencias predictivas actuales, es posible estimar la movilidad potencial de los metales pesados si la química del agua de un sistema subacuático dado es conocida lo suficientemente bien (incluyendo variabilidades espaciales y temporales).

Los efectos más importantes de la actividad microbiológica sobre el comportamiento de los metales pesados provienen de la transformación degradativa de la materia orgánica y las reacciones de oxidación-reducción que involucran oxihidróxidos y sulfuros de Fe y Mn. En medios de pH alcalino y ambientes oxidantes, sólidos cristalinos o amorfos de Fe y Mn son fuertes adsorbentes o matrices coprecipitativas. Bajo condiciones reductoras, los metales pesados están removidos de la solución como minerales sulfurosos. Cuando el ambiente es sólo ligeramente reductor o ligeramente oxidante y para medios de rango de pH ácido, los oxihidróxidos de Fe y Mn superficialmente reactivos están solubilizados donde el Fe(III) y el Mn(IV) están reducidos hacia especies solubles.

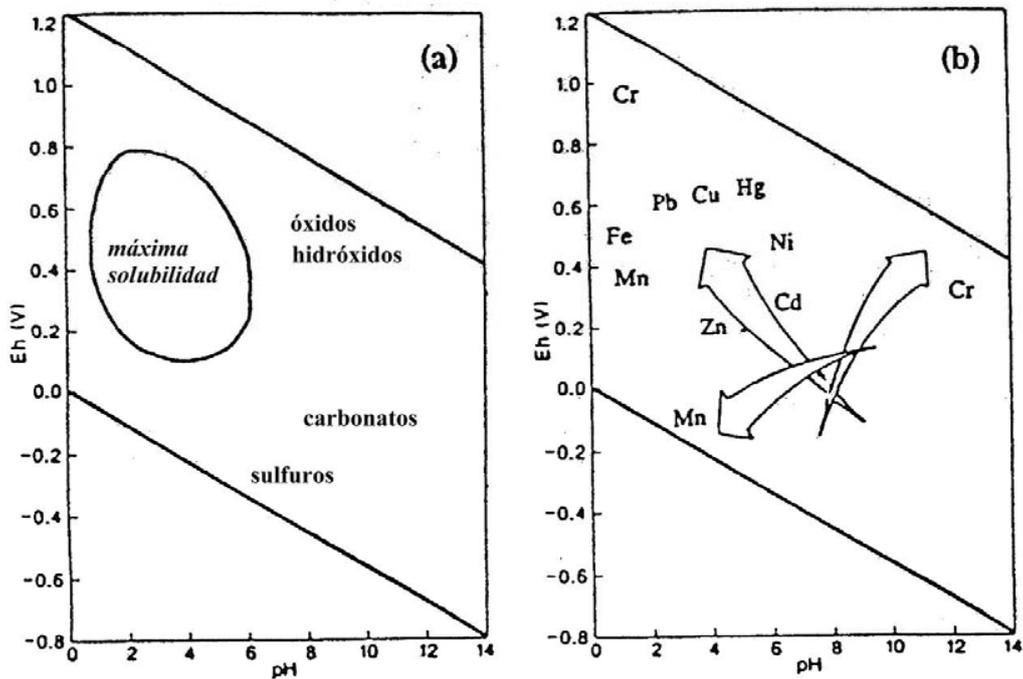


Figura 7: Tendencia en la solubilidad de los metales pesados en relación con el pH y Eh (potencial redox), en la ausencia de materia orgánica sólida y disuelta) (a) principales minerales que controlan la solubilidad de los metales pesados; (b) tendencias al incremento de la solubilidad.

Bajo estas condiciones, cuando el pH es ligeramente alcalino, Fe y Mn pueden precipitar como carbonatos, pero estos minerales son ciertamente menos adsorbentes que sus correspondientes óxidos e hidróxidos. En ausencia de interacciones significativas entre metales y materia orgánica, los patrones de solubilidad de los metales pesados (por efecto del Eh (potencial redox como carga eléctrica superficial, a), y pH (b)), y por ende, su movilidad, puede resumirse en la figura 8.

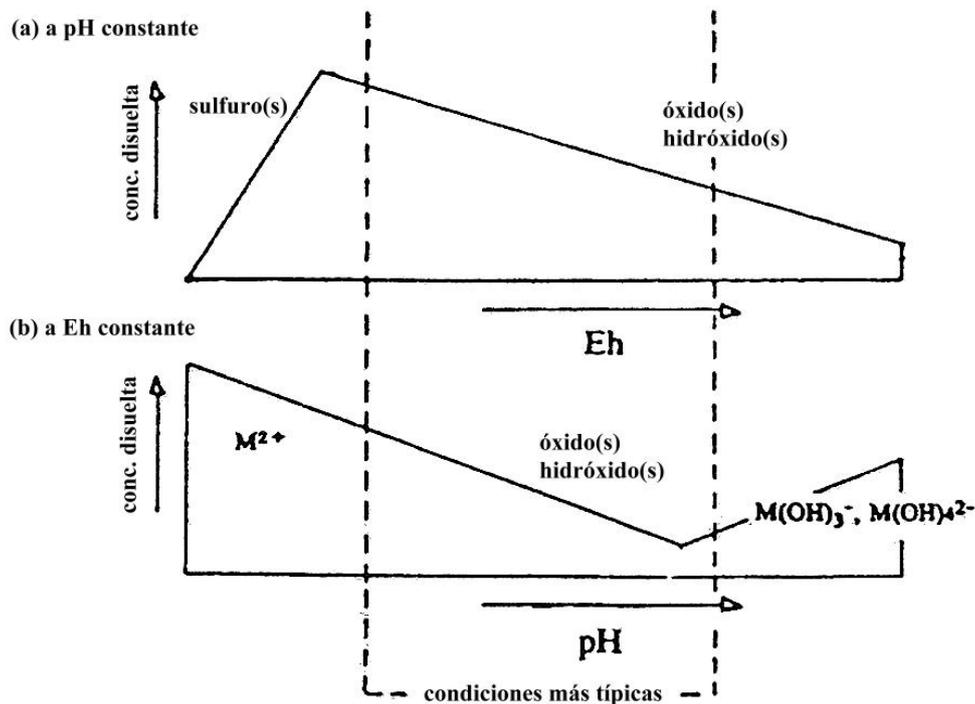


Figura 8: Patrones de solubilidad de los metales pesados por efecto del Eh (a), y pH (b).

Puede apreciarse que, según ambos diagramas, ambientes a bajo pH y condiciones de oxidación-reducción de moderadas a altas, son las más favorables para la solubilización de muchos metales pesados.

En lo concerniente a la habilidad acomplejante (tanto de especies disueltas como superficiales), el juego de compuestos orgánicos hallados naturalmente depende del pE (potencial redox como logaritmo de la carga eléctrica superficial), pH y la ecología microbial presente. Más aun, la labilidad de los complejos orgánicos y metales pesados tiene fuertes implicaciones en su transporte. Por ejemplo, en un experimento de migración de campo (en un sistema de sedimento arenoso), los complejos orgánicos formados con Co (principalmente con ácido fúlvico), aumentaron su movilidad. Sin embargo, estas asociaciones fueron inestables y fueron incapaces de migrar largas distancias. (7)

3.6.2 *Movilidad Provocada*

La solubilidad, y consecuentemente la movilidad, de metales enlazados a sólidos en ambientes subacuáticos puede ser incrementada por tres procesos principales que inducen cambios en la especiación (en solución, en la superficie o en un conglomerado de sólidos): a) bajar el pH (lo que puede disolver o desorber metales de las fases sólidas), b) alterar las condiciones de oxidación-reducción (para inducir potenciales de oxidación-reducción de moderados a altos), c) incrementando la concentración de sales inorgánicas (para proveer competencia por cationes salinos para las reacciones heterogéneas y acomplejamiento en disolución con aniones salinos), y de agentes acomplejantes naturales o sintéticos.

Un modo de evaluar el potencial de remoción de metales pesados (por incremento de su movilidad para propósitos de descontaminación), o la naturaleza perentoria de su oclusión en sedimentos, es investigar su solubilidad durante procedimientos de extracción diseñados para simular cambios típicos posibles en el ambiente hidrogeoquímico subsuperficial. Se ha demostrado gracias a estas pruebas que el Cu y el Pb son los metales pesados menos móviles y menos afines a ser extraídos con agua una vez adsorbidos. Debido a que estos dos metales forman fuertes complejos con AEDT, ellos deberían, sin embargo, ser fácilmente removilizados en presencia de concentraciones suficientemente altas de este quelante. Anteriormente se anotó que el acomplejamiento con cloruros removiliza Hg adsorbido, pero las concentraciones de sal involucradas son grandes y, más aún, la solución acuosa percolada fue sintética y el sólido poroso, muy simple (arena). Esto podría ocurrir en un sistema real con numerosos competidores para acomplejar con cloruros:

Tabla 2

Constantes de formación para complejos ML (como $\log_{10} b$)

Ligando	Metal					
	Ca(II)	Mg(II)	Cr(III)	Fe(III)	Fe(II)	Mn(II)
Cl			0.1	1.5		0.6
EDTA	12.4	10.6	26.0	27.7	16.1	15.6

Ligando	Metal					
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)
Cl	0.6	0.5	0.4	1.6	2.0	7.2
EDTA	20.4	20.5	18.3	19.8	18.2	23.5

(7)

El uso de quelantes sintéticos, tales como AEDT ha sido sugerido para descontaminar sedimentos *in situ*. Aún cuando grandes cantidades de Ca y Mg compitiendo están presentes en el agua subterránea y en la superficie de suelos y sedimentos, debería esperarse que quelantes fuertes tuvieran una significativa habilidad acomplejante para metales pesados debido a que sus constantes de formación de complejos son usualmente de varios ordenes de magnitud mayores. La bibliografía reporta que en un experimento de percolación con AEDT involucrando suelos contaminados a lo largo de casi cien años por vertido de aguas de desecho, una significativa fracción de Zn, Cu y Cd se recuperó en un pequeño volumen de elución (10 volúmenes de poro), aún cuando una buena cantidad de la capacidad acomplejante del AEDT fue usada por el Ca, Mg, Fe y Mn presente:

Tabla 3

Balance de masa de metales eluidos

Metal	Conc. inicial (ppm)	% lixiviado (para 10 volúmenes de poro)
Ca	23 000	0.5
Fe	10 000	0.04-1.0
Mn	155	1-6
Cd	35	3-4
Cu	300	6-8
Ni	35	1-2.5
Zn	1100	10-16

El pH de este experimento de elución fue crítico debido a que la carga de la superficie del suelo y la adsorción de complejos AEDT-metal, están en función del pH la especiación del AEDT. (7)

3.6.3 Resumen sobre Predictividad de las Tendencias de Especiación

La especiación de metales pesados en suelos y sedimentos está relacionada con su reactividad biogeoquímica, la cual está controlada por el agua local, la microflora y las propiedades de porosidad del sólido.

La solubilidad y consecuentemente la movilidad de metales unidos al sólido en ambientes subacuáticos puede ser incrementada por tres procesos principales, los cuales inducen cambios en la especiación (en solución, superficialmente y en conglomerados del sólido); disminuyendo el pH, alterando las condiciones de oxidación-reducción, incrementando la concentración de sales inorgánicas (por competencia para reacciones heterogéneas y acomplejamiento en solución), o por agentes acomplejantes naturales o sintéticos. (7)

3.7 Determinaciones Químicas sobre Sedimentos

Los principales grupos de sustancias que un químico puede analizar en sólidos de origen acuático son metales y metaloides, no-metales (nitrógeno, fósforo, azufre, etc.), compuestos organometálicos y sustancias orgánicas. Los procedimientos utilizados para la determinación de cada grupo de sustancias en material sedimentario se discutirán a continuación:

3.7.1 Determinaciones de Metales (Análisis Multielemental)

Mucho del trabajo publicado es concerniente a la determinación de un amplio rango de elementos. Se han desarrollado técnicas diversas para lograr tal propósito.

3.7.1.1 Lixiviación química de metales desde sedimentos:

Estudios de metales traza de sedimentos incluyen además una lixiviación química de la fase sólida con un reactivo selecto. Algunos de los sistemas de lixiviación que se han utilizado y se mencionan en la literatura se enumeran a continuación: ácido etilendiamintetraacético (AEDT); cloruro de amonio 1 N, pH 7; cloruro de magnesio 1 N, pH 7; pirofosfato de potasio 0.1 M, pH 10; oxalato de amonio, pH 3; ditionito citrato de sodio, pH 3, 4.7 y 7; peróxido de hidrógeno 30%; hipoclorito de sodio, pH 8.5; ácido acético-acetato de sodio, pH 5.2; ácido acético 25%; clorhidrato de hidroxilamina 1 M-ácido acético 25%; ácido clorhídrico 0.1-0.5 N; ácidos nítrico y clorhídrico (1:1); agua regia; ácidos nítrico y perclórico (1:1); digestión con ácidos clorhídrico y fluorhídrico con calcinación a 500° C; buffers de ftalato, pH de 2.2 a 6.0; fusión con metaborato de litio; ácido nítrico-acetato de amonio y luego ácido acético-hidroxilamina. (7)

3.7.1.2 Comparación Entre Sistemas de Extracción de Metales por Ácidos Minerales y Sistemas de Lixiviación Química con Espectrometría de Absorción Atómica:

A modo de determinar los metales en sedimentos por medio de EAA, es primero necesario traerlos a solución. Varios métodos de extracción han sido bien documentados e involucran fusión o disolución ácida, de las cuales la última tiene ventajas considerables. Ácidos minerales pueden obtenerse en grado analítico de modo que su uso no introduce una cantidad apreciable de impurezas y, los métodos de descomposición ácida, a diferencia de las técnicas de fusión, no permiten que grandes cantidades de sales se introduzcan a la solución. Un alto contenido salino puede causar inestabilidad y producir altas lecturas de ruido de fondo en el instrumento. Además, las técnicas de fusión están restringidas a la determinación del contenido total de metales de los silicatos únicamente. Por otro lado, la concentración de los ácidos puede variarse por dilución y así, pueden disolverse selectivamente diversos componentes de los sedimentos.

Cinco ácidos minerales han sido ampliamente usados: clorhídrico, nítrico, sulfúrico, perclórico y fluorhídrico. Para la extracción simultánea de un gran número de metales, el ácido sulfúrico tiene la notable propiedad de disolver la sílica. Así, ha sido usado en conjunto con los ácidos nítrico, clorhídrico o perclórico en la descomposición total de silicatos. El ácido nítrico ha sido usado separadamente, con ácido clorhídrico o

con ácido perclórico. Dichos métodos proveen un alto grado de extracción metálica, pero no disuelven los silicatos completamente. Destruyen la materia orgánica, disuelven todo precipitado y los metales adsorbidos, y lixivian una cierta cantidad de metales desde la matriz silícea.

Agentes extractores mucho más débiles se han utilizado para extraer solamente metales de origen no residual. Estos métodos involucran el uso de ácido clorhídrico 0.5 N y AEDT 0.05 N, disolviendo metales acomplejados, adsorbidos y precipitados en sedimentos con un ataque mínimo al silicato. Una mezcla de cloruro de hidroxilamonio 1 N y ácido acético al 25% v/v se ha utilizado para disolver elementos traza adsorbidos en sedimentos de modo similar a los dos métodos anteriores.

Se reseñan a continuación los estudios documentados sobre la extracción relativa simultánea de un gran número de metales desde sedimentos acuáticos tendientes a obtener una técnica rápida y simple para medir metales no-residuales. Los resultados pueden observarse en la *Tabla 4* (página 35). Los metales no-residuales incluyen carbonatos metálicos intercambiables, complejos orgánicos y compuestos sulfídicos, así como óxidos e hidróxidos de Mn y Fe. (7)

3.7.1.2.1 Condiciones de Lixiviación:

El tamaño de las partículas de sedimento, influyen fuertemente el contenido extraíble de metales de las muestras. La porción menor a mesh 80 de un sedimento secado al aire a 20° C provee el mayor contraste entre muestras anómalas y de contenido metálico de base. Para facilitar la disolución necesaria para determinar el metal total, una submuestra de la porción menor a mesh 80 (0.177 mm), debe ser molida hasta mesh 200.

3.7.1.2.2 Contenido Metálico Extraíble en Frío:

Una muestra de 5 gramos de sedimento debe agitarse una noche a temperatura ambiente con soluciones de 100 ml de AEDT 0.05 N a pH 4.8, cloruro de hidroxilamonio 1 N mas ácido acético al 25% v/v; y ácido clorhídrico 0.5 N.

3.7.1.2.3 Contenido Metálico Extraíble con Ácido:

Se reseñan a continuación las pruebas documentadas para comparar la efectividad de la extracción con tres mezclas ácidas diferentes. Primero, una muestra de 1 gramo de sedimento se digiere hirviendo a sequedad dos veces con 25 ml de ácido nítrico sólo. Se hierva también a sequedad dos veces con 25 ml de agua regia una segunda muestra, y por último, una tercera muestra de prueba se hierva a sequedad dos veces con 25 ml de una mezcla 1:1 de ácidos nítrico y perclórico. El residuo se disuelve en ácido clorhídrico diluido en cada instancia.

3.7.1.2.4 Contenido Metálico Total:

La fracción menor a mesh 80 se muele aproximadamente a mesh 200 y 100 mg de este polvo se digiere con 6 ml de ácido fluorhídrico y 1 ml de ácido perclórico en una bomba PTFE.

Tabla 4: Resultados comparativos referentes al grado de extracción de varios metales por el uso de los métodos documentados bajo consideración. Los métodos usados fueron tres de los cuatro tipos de técnicas de extracción: contenido metálico extraíble en frío (columnas 2-4), contenido metálico extraíble con ácido (columnas 5-7) y contenido metálico total (columna 8).

Todos los resultados están en mg kg^{-1}

Metal	0.05 N EDTA	1 N $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 25 % CH_3COOH	0.5 N HCl	HNO_3 (hirviendo)	Aqua regia (hirviendo)	$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ (1 + 1) (hirviendo)	HF - HNO_3 - HClO_4 (6 + 4 + 1) bomba PTFE
Al	400	970	4 000	15 500	25 300	38 500	43 000
Ca	21 400	22 700	23 100	27 000	27 000	30 000	30 000
Fe	4 800	6 800	12 500	32 000	32 000	34 000	42 000
Mg	3 800	4 800	6 900	12 000	13 000	12 000	16 000
Mn	550	620	620	750	800	750	4 500
Ba	20	80	100	1 100	1 600	2 600	2 700
Cd	2,2	2,2	2,0	4,0	4,0	6,0	40
Co	6	6	8	31	31	36	200
Cr	5,5	15	22	49	48	15	110
Cu	23	16	33	44	40	50	50
Li	0,4	1,0	5,4	33	38	44	50
Ni	16	20	28	32	28	33	200
Pb	53	52	56	70	70	70	100
Zn	97	122	149	218	206	229	290

Las técnicas de lixiviación ácida (columnas 5-7), muestran diversos grados de variación del ataque al retículo cristalino, dando así un valor intermedio entre las técnicas de extracción en frío y total. Aparentemente, para la muestra estudiada, el ácido

perclórico no libera todo el metal de la matriz silícea. La cantidad de metal extraído por el ácido perclórico depende del tipo de muestra (por el tipo de mineral y de materia orgánica). Para muchos tipos de muestras, este ácido es apropiado para las extracciones de metal total. El ácido nítrico usado en este método sirve únicamente como una medida de seguridad si grandes cantidades de materia orgánica están presentes. El uso de ácido perclórico sólo para la muestra estudiada da resultados idénticos con aquellos obtenidos utilizando ácidos nítrico y perclórico juntos. Se observa una recuperación insatisfactoria de cromo utilizando ácido perclórico, lo que puede deberse al bajo punto de ebullición del cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), a 116°C , comparado con el del ácido perclórico de cerca de 200°C , por lo que se pueden producir pérdidas por volatilización. Con ácido nítrico o agua regia, estas pérdidas no ocurren debido a que los puntos de ebullición de los ácidos nítrico y clorhídrico son más bajos. El agua regia y el ácido nítrico son agentes extractores más débiles que el ácido perclórico. El agua regia es un agente oxidante y extractor más fuerte que el ácido nítrico como resultado de la presencia de cloro libre o naciente. El ácido nítrico, el agua regia y el ácido perclórico tienen su efecto lixivante más fuerte cuando se hallan en ebullición. El ácido perclórico, en especial, es un lixivante muy fuerte, deshidratando y oxidando sólo cuando se halla caliente y concentrado.

Los métodos de extracción ácida en frío son los más débiles, pues no atacan apreciablemente el retículo silíceo. Dichos métodos son usualmente utilizados para la extracción de los metales no-residuales desde los sedimentos. (7)

3.7.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) de Metales Pesados

Desde la introducción de los instrumentos de absorción atómica, el alcance de la técnica se ha extendido hasta cubrir sesenta y siete elementos. La mayoría de estos pueden detectarse a niveles traza, aún en presencia de otros elementos a mucha mayor concentración. Para algunas determinaciones, los límites de detección en el rango de partes por billón entran en la capacidad de detección de los instrumentos modernos. La EAA se ha convertido en una técnica de preferencia para el análisis de mezclas complejas. La técnica es tan específica que la separación química es necesaria en raras

ocasiones. Más aún, las complejas interferencias espectrales que limitan la aplicación de la *espectroscopia de emisión de flama* (EEF), rara vez se encuentran en la EAA. La técnica se basa enteramente sobre la absorción de energía de los electrones de valencia de los átomos en estado basal. Consecuentemente, la única interferencia común encontrada es causada por aquellos procesos químicos y físicos que inhiben la formación de átomos en estado basal en la flama. Dicha interferencia es común a todas las técnicas de espectroscopia de flama y frecuentemente pueden minimizarse o eliminarse por la cuidadosa selección del tipo de flama.

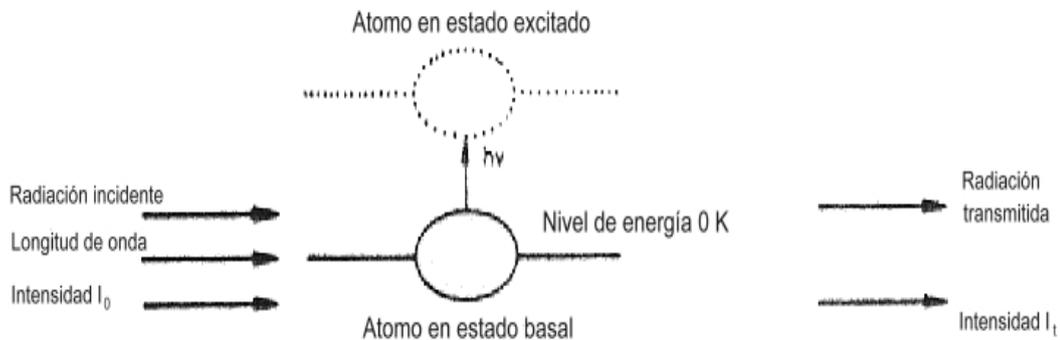


Figura 9: Esquema simplificado de la absorción atómica de energía radiante.

La intensidad de la radiación transmitida puede ser representada por la ley de Beer:

$$I_t = I_0 e^{-(k' c l)}, \quad (\text{Ec. 5})$$

donde I_0 = intensidad de la radiación incidente.

I_t = intensidad de la radiación transmitida.

k' = coeficiente de absorción como longitud de onda.

c = concentración de los átomos absorbentes.

l = longitud del recorrido de absorción.

De modo que : $\log_{10} = I_0/I_t = k' c l = \text{absorbancia}, \quad (\text{Ec. 6})$

por lo que la absorbancia es proporcional a la concentración para una longitud de recorrido de absorción a cualquier longitud de onda dada.

En la aplicación práctica de la EAA, es innecesario determinar valores para la constante k' y la longitud de recorrido de absorción l . Debido a que la relación entre la absorbancia y la concentración es lineal, solamente es necesario comparar la absorbancia

de estándares de concentración conocida y la de la muestra y simplemente calcular gráficamente los resultados para obtener la concentración de la muestra. (9)

3.7.2.1 Operación Instrumental:

La habilidad de un espectrómetro de absorción atómica para producir resultados consistentes y confiables depende de sus condiciones mecánicas, ópticas y electrónicas. De modo que es esencial que el instrumento se halle alineado correctamente y en condiciones de funcionamiento apropiadas antes de que el análisis se efectúe. Por esto deben seguirse estrictamente los lineamientos de mantenimiento indicados por el fabricante para cada equipo. (9)

3.7.2.1.1 Atomización de la Muestra:

En general los atomizadores son de dos tipos, *continuos* y *discretos*. En los atomizadores continuos, la muestra se introduce en el atomizador a una velocidad constante. La señal espectral es, por tanto, constante con el tiempo. Este es el método de atomización utilizado por las técnicas de espectroscopia que utilizan flama (EAA entre ellas), plasma de argón acoplado inductivamente y plasma de argón de corriente continua.

Con los atomizadores discretos, una cantidad medida de la muestra se introduce como un bolo de líquido o de sólido. La señal espectral en este caso alcanza un valor máximo y luego disminuye a cero cuando el vapor atómico abandona la región calentada. Este método de atomización es utilizado en las técnicas de espectroscopia electrotérmica, de emisión de fuente de arco eléctrico y de emisión de fuente de chispa eléctrica. En los atomizadores continuos la solución de la muestra se convierte en una niebla de pequeñas gotas finamente divididas mediante un chorro de gas comprimido. Este proceso se denomina *nebulización*. A continuación, el flujo de gas transporta la muestra a una región calentada donde tiene lugar la atomización. La Figura 10 (página siguiente), muestra el complejo conjunto de procesos que ocurren durante la atomización. La primera etapa corresponde a la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. La disociación de las moléculas conduce luego a la formación de un gas atómico. A su vez, los átomos pueden disociarse en iones y electrones. Como se indica en la Figura 10, moléculas, átomos e iones pueden

excitarse en el medio calorífico, produciéndose así espectros de emisión moleculares y dos tipos de espectros de emisión atómicos. (10)

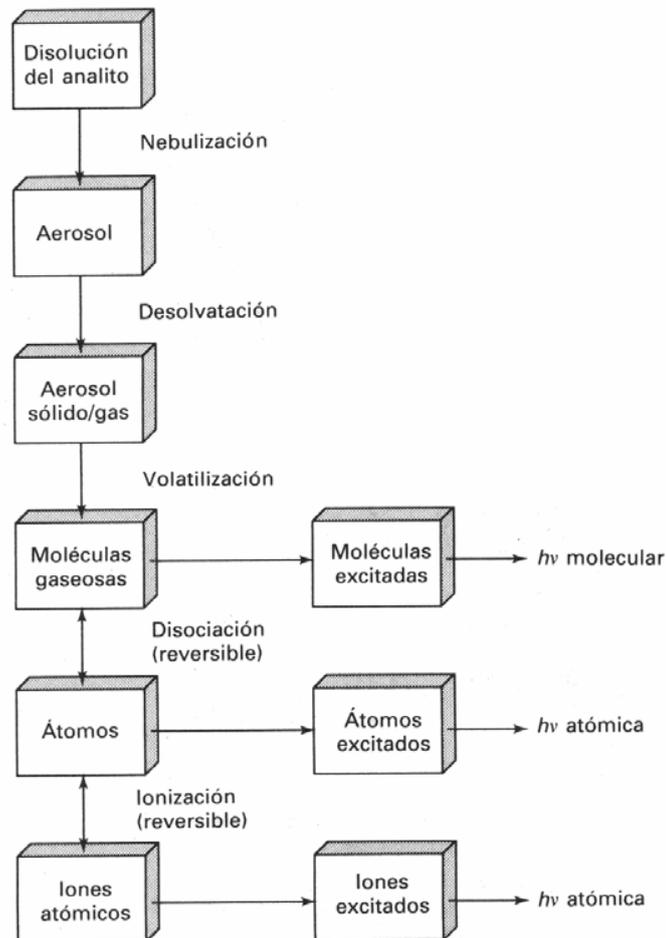


Figura 10: Procesos que tienen lugar durante la atomización.

3.7.2.1.2 Lámparas de Cátodo Hueco:

Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal, cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. Cuando se aplica un potencial del orden de 300 V entre los electrodos se produce la ionización del gas, lo que da lugar a una corriente de entre 5 a 20 mA al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la

suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica, proceso denominado *chisporroteo*. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estados excitados y de este modo, al volver al estado fundamental, emiten su radiación característica. Al final, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiéndose de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio del tubo. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo, aumentando también la probabilidad de que los átomos metálicos vuelvan a depositarse en el cátodo y no en las paredes de vidrio. La eficacia de la lámpara de cátodo hueco depende de su geometría y del potencial aplicado. Los potenciales elevados, y por consiguiente las corrientes altas, originan intensidades de radiación mayores. Esta ventaja se ve neutralizada en parte por un aumento del ensanchamiento Doppler de las líneas de emisión, causado por la disminución de la longitud de onda de la radiación emitida o absorbida por un átomo que se mueve rápidamente hacia el detector, o el aumento de la longitud de onda emitida o absorbida en el caso en que el átomo se aleje del detector. En las flamas, el efecto Doppler origina líneas cuya anchura es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que las correspondientes anchuras naturales de línea. Otro efecto adverso se verifica al aumentar el número de átomos no excitados en la nube, durante un aumento de corriente y potencial eléctrico. Estos átomos no excitados son capaces de absorber la radiación emitida por los átomos excitados. Esta *autoabsorción* reduce la intensidad, en particular en el centro de la banda de emisión. (9)

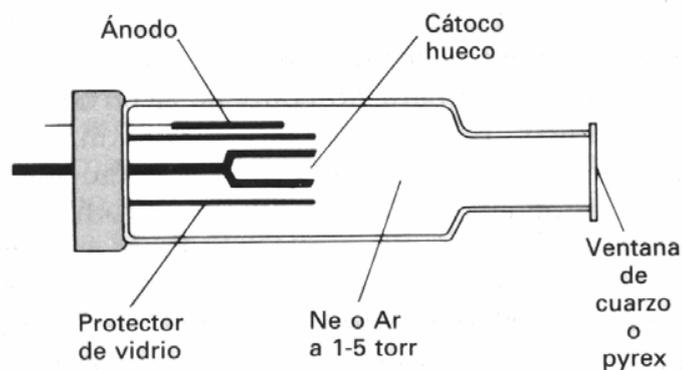


Figura 11: Sección transversal de una lámpara de cátodo hueco.

La operación de las “lámparas de cátodo hueco”, dependerán de las condiciones establecidas para cada elemento. Sin embargo se deberán tener en cuenta las siguientes recomendaciones: (a) Utilizar la mínima corriente para la lámpara, lo cual consiste en una adecuada relación señal-ruido, para así prolongar el tiempo de vida útil de la lámpara. (b) Si fuese necesario incrementar la corriente de la lámpara para obtener una relación señal-ruido satisfactoria, debería investigarse el efecto de una mayor corriente sobre la curvatura de calibración y la sensibilidad. Generalmente el incremento en la corriente de la lámpara resulta en una mayor curvatura de calibración. Este efecto es más marcado para elementos volátiles tales como el cadmio, plomo y cinc. (c) Si se utiliza un instrumento que posea un *fotomultiplicador de alta respuesta*, podría no ser posible calibrar la absorbancia cero en el instrumento utilizando la corriente recomendada. En estas circunstancias, la corriente de la lámpara debería ser disminuida para reducir el paso espectral de banda. Esto tiene dos ventajas, incrementa la vida útil de la lámpara y reduce la curvatura de calibración. (9)

3.7.2.1.3 Nebulizadores:

La cámara del nebulizador del instrumento está diseñada para asegurar la mezcla uniforme del combustible, solvente y muestra. Debe lograrse la completa optimización de las velocidades de flujo y una adecuada relación estequiométrica en la flama a modo de obtener la máxima precisión y exactitud.

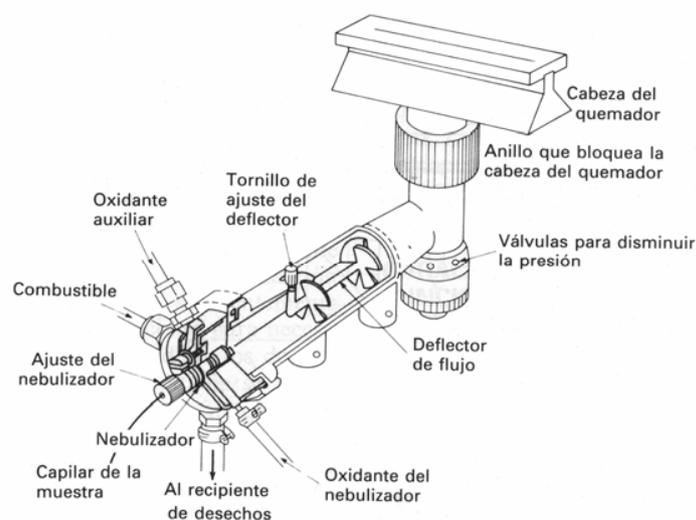


Figura 12: Esquema de un quemador de flujo laminar.

La posición del *deflector de flujo por impacto* respecto al orificio del nebulizador tiene un significativo efecto sobre la sensibilidad. La posición óptima se halla al mover el deflector desde y hacia el orificio del nebulizador, notando la absorbancia de una solución conocida luego de cada ajuste. Se encontrará que a medida que el deflector se mueve más cerca del nebulizador, la absorbancia para cualquier elemento aumentará a un máximo como se muestra en la Figura 13.

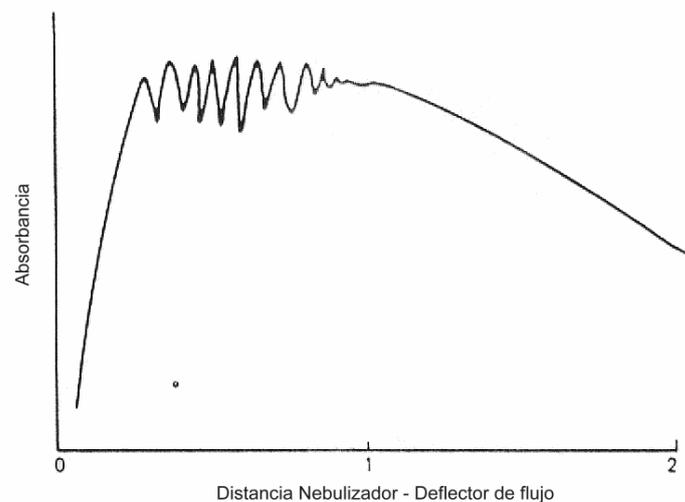


Figura 13: Efecto sobre la sensibilidad al variar la distancia Nebulizador-Deflector.

Cualquier ajuste posterior causa que la señal de absorbancia se vuelva ruidosa con una pequeña mejora en sensibilidad. Más allá de este punto, la señal decaerá bastante linealmente. Existe una posición óptima para cada nebulizador individual. La posición del deflector es relativamente independiente del elemento a ser analizado en cualquier concentración, pero puede variar ligeramente para soluciones que tengan diferentes propiedades físicas tales como viscosidad, densidad, tensión superficial y presión de vapor del solvente.

El interior de la cámara del nebulizador ha sido diseñada para asegurar el drenaje del exceso de líquido. Para evitar la contaminación de las muestras, debe lavarse con agua destilada regularmente. Cuando se cambie de soluciones orgánicas a acuosas y viceversa, primero debe enjuagarse con acetona para limpiar las paredes internas de la cámara. Entonces debe enjuagarse de nuevo con el solvente a ser utilizado y un matraz

de lavado debe hallarse disponible con ese solvente. Este procedimiento asegura el drenaje uniforme de la muestra nebulizada.

Los quemadores deben ser limpiados regularmente para evitar cualquier acumulación de material y para asegurar una estable flama laminar. Los quemadores pueden ser limpiados restregándolos con un detergente medianamente abrasivo. El interior de la ranura debe limpiarse friccionando con un delgado listón metálico. Finalmente, el quemador se debe enjuagar con abundante agua destilada. (9)

Para cualquier combinación dada de elementos, matrices, velocidades de succión de muestra, tipos de flama y quemador, la densidad de población de átomos absorbentes variará a lo largo de la flama de un modo característico de esa combinación. De esa manera, para obtener la máxima sensibilidad y precisión, manteniendo además la interferencia en el mínimo, es esencial posicionar el quemador de modo que la zona de la flama que tenga la máxima población de átomos se localice en el centro del recorrido óptico. El modo en el que la absorbancia varía con la variación de la posición del quemador relativa al recorrido óptico se ilustra en la Figura 14.

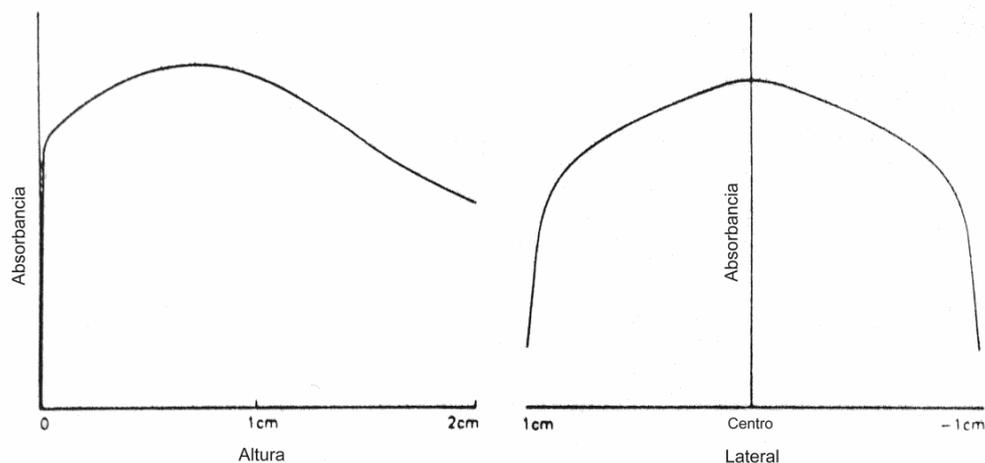


Figura 14: Variación de la absorbancia en relación a la posición del quemador respecto del recorrido óptico.

La posición lateral del quemador debería siempre ser colocada para la máxima sensibilidad. El fracaso en lograrlo puede resultar en interferencias químicas severas e

inestabilidad debida a la menor temperatura en las orillas de la flama. Rotar el quemador desde una posición longitudinal causará un cambio en la sensibilidad del modo ilustrado en la Figura 15.

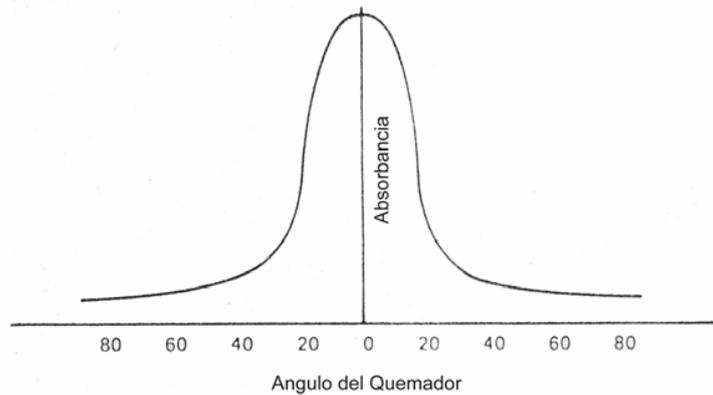


Figura 15: Variación de la absorbancia en relación al ángulo del quemador respecto del recorrido óptico.

Con el quemador en ángulo recto respecto a su verdadera posición longitudinal la sensibilidad se reducirá aproximadamente veinte veces. Para algunas determinaciones, rotar el quemador es un recurso conveniente y efectivo para reducir la sensibilidad sin diluir la muestra. (9)

3.7.2.1.4 Gases y Flamas:

Al utilizar el tipo de flama correcta un operador puede obtener la máxima exactitud y mantener los problemas por interferencia en un mínimo. Para establecer las condiciones de flama en las que los efectos interferentes se minimizan, tome una solución con interferentes y la misma solución sin interferentes, comparando luego las señales de absorbancia de las dos para entonces ajustar la flama a modo de que las señales sean lo más similares posible. Esto puede acarrear en alguna pérdida de sensibilidad, pero el efecto general será un incremento en la precisión y exactitud. La flama que es utilizada para la mayoría de los elementos es la de *aire-acetileno*. La temperatura de ésta flama (máximo a 2600 K), causa la ionización parcial de los elementos alcalinos y alcalinotérreos. Esto puede ser superado por la adición de un elemento de más fácil ionización. (9)

Tabla 5: Combustibles y oxidantes comunes utilizados en EAA.

Combustible	Oxidante	Temperatura, °C	Velocidad de combustión (cm · s ⁻¹)
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

(10)

Las regiones más importantes de la flama son la *zona de combustión primaria*, la *región interconal* y el *cono exterior* (ver Figura 16, página siguiente). El aspecto y el tamaño relativo de esas regiones varía considerablemente con la relación combustible/oxidante y también con el tipo de combustible y oxidante.

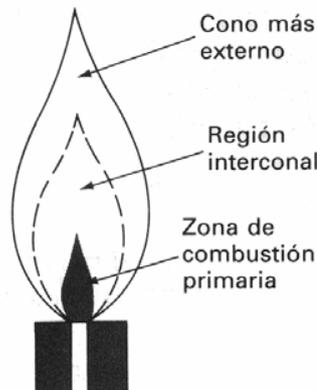


Figura 16: Esquema de una flama de acetileno/aire.

La zona de combustión primaria se reconoce por su luminiscencia azul que proviene de los espectros de bandas de C₂, CH y otros radicales. En general, en esta zona no se alcanza el equilibrio térmico, y así la zona de combustión primaria rara vez se utiliza para la EAA. El área interconal, la cual es relativamente estrecha en flamas de hidrocarburo estequiométricas, puede alcanzar varios centímetros de altura con fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nitroso. La zona es con

frecuencia rica en átomos libres y es la parte de la flama que más se utiliza en EAA. El cono exterior es la zona de reacción secundaria donde los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables.

3.7.3 Surfactantes Alquilbencénicos

3.7.3.1 Generalidades:

Los alquilbencensulfonatos ramificados (ABS), fueron los primeros surfactantes aniónicos ampliamente utilizados en formulaciones detergentes. (11) Se obtienen sintéticamente enlazando un grupo alquilo de cadena larga a un anillo bencénico por medio de un catalizador de Friedel-Crafts (un halogenuro de alquilo, alqueno o un alcohol), para luego someterlo a sulfonación, seguida de una neutralización. El detergente resultante es la sal sódica de un ácido alquilbencensulfónico. (12) Un crecimiento en su uso en la década de los cincuenta produjo la inesperada formación de una fuerte espuma en las plantas de tratamiento de desechos así como en las aguas de desecho superficiales debido a la muy pobre biodegradabilidad de los ABS. Se reportó posteriormente que la ramificación de la cadena alquílica resistía casi todo ataque microbiano. (11) Esto se debe primordialmente a que la cadena alquílica sustituida sobre el anillo bencénico era constituida por un derivado del polipropileno. (12) La determinación de los ABS en aguas superficiales, principalmente basadas sobre extracción con solventes y detección colorimétrica, rindió altas concentraciones de hasta 1 mg/L. La resistencia de los ABS a la degradación bioquímica en ambientes acuáticos representa un riesgo a los suministros municipales de agua potable en aquellos sitios donde se utilice agua superficial como una fuente para la producción de agua potable. Un estudio de monitoreo efectuado en 1959 en 32 ciudades mayores a lo largo de los Estados Unidos demostró que los ABS en agua potable generada de agua superficial se encontraban entre los 15 y los 34 µg/L. Restricciones legales a mediados de la década de los sesentas, en Alemania por ejemplo, demandaron un cierto grado de degradación primaria para surfactantes aniónicos, o en los Estados Unidos, una prohibición voluntaria por parte de la industria proyectada al desarrollo e introducción de surfactantes aniónicos

alternativos en el mercado de detergentes, denominados alquilbencensulfonatos lineales (LAS), producidos a partir de un alquilbenceno lineal basado en la parafina (10), 1-alquenos de cadena recta, o alcanos rectos clorados que se separan del queroseno mediante filtros moleculares. Estos alquilbencensulfonatos poseen al grupo fenilo unido aleatoriamente a diversas posiciones secundarias de una cadena recta larga en el intervalo C₁₂-C₁₈. (12) Los LAS pueden ser fácilmente destruidos por acción microbiana y en los años subsecuentes al cambio desde los ABS a los LAS, los niveles de surfactante en aguas superficiales disminuyeron significativamente y los problemas relativos a la formación de espuma casi desaparecieron. (11) Los ABS son llamados detergentes “duros” y los LAS, detergentes “blandos”, debido a su biodegradabilidad. (12) El cambio de los ABS por LAS, sin embargo, no se efectuó en todas las naciones. Los ABS aún tienen un extenso uso en países en desarrollo. Aunque los LAS ofrecen ventajas en términos de características de desempeño, tales como formación de espuma y detergencia, los ABS muestran propiedades físicas favorables en formulaciones especiales, como en pastillas y barras de jabón para lavar. Otro argumento decisivo para el uso de ABS es que las materias primas para su fabricación son baratas. (11) Tanto los ABS como los LAS mantienen su eficiencia en aguas duras, pues las sales cálcicas y magnésicas correspondientes son solubles. Siendo sales de ácidos fuertes, dan soluciones neutras, a diferencia de los jabones, que dan soluciones ligeramente alcalinas, por ser sales de ácidos débiles. (12)

Es especialmente preocupante el que contaminantes orgánicos recalcitrantes como los ABS sean descargados directamente en aguas superficiales, tales como lagos, ríos y arroyos, especialmente si conducen a fuentes de agua potable. En países en desarrollo casi no existen instalaciones para tratamiento de aguas residuales a nivel municipal, aún si el agua se descarga directamente o vía drenajes a cuerpos de agua superficial, contribuyendo de este modo al deterioro continuado de la calidad del agua. La contaminación progresiva de fuentes potenciales de agua potable, provoca una crisis general de agua en estas regiones, la cual se ve agravada por el crecimiento poblacional y los problemas que acarrea el rápido desarrollo de las zonas urbanas. (11)

En la actualidad está favorecido el uso de LAS y nonilfenolpolietoxilatos (NPEO), como sustitutos a los ABS debido a su menor impacto medioambiental. Sin

embargo su acumulación en los cuerpos acuáticos puede ser importante. Se ha estudiado durante la última década el comportamiento de biodegradación de ambas sustancias, encontrándose que los LAS se degradan rápidamente en condiciones aeróbicas. Los intermediarios de biodegradación de LAS son los ácidos sulfofenil mono y dicarboxílicos (SPC), que se forman por la ω -oxidación del carbono terminal de la cadena alquílica, seguido por sucesivas β -oxidaciones. Bajo condiciones aeróbicas, la acortamiento hidrolítico de la cadena polietoxilada del NPEO está generalmente favorecido, llevando a la formación de dos oligómeros, los cuales poseen dos y una unidades etoxilo. Finalmente, el resultado es la completa de-etoxilación del producto de biodegradación final, el nonilfenol (NP). (18)

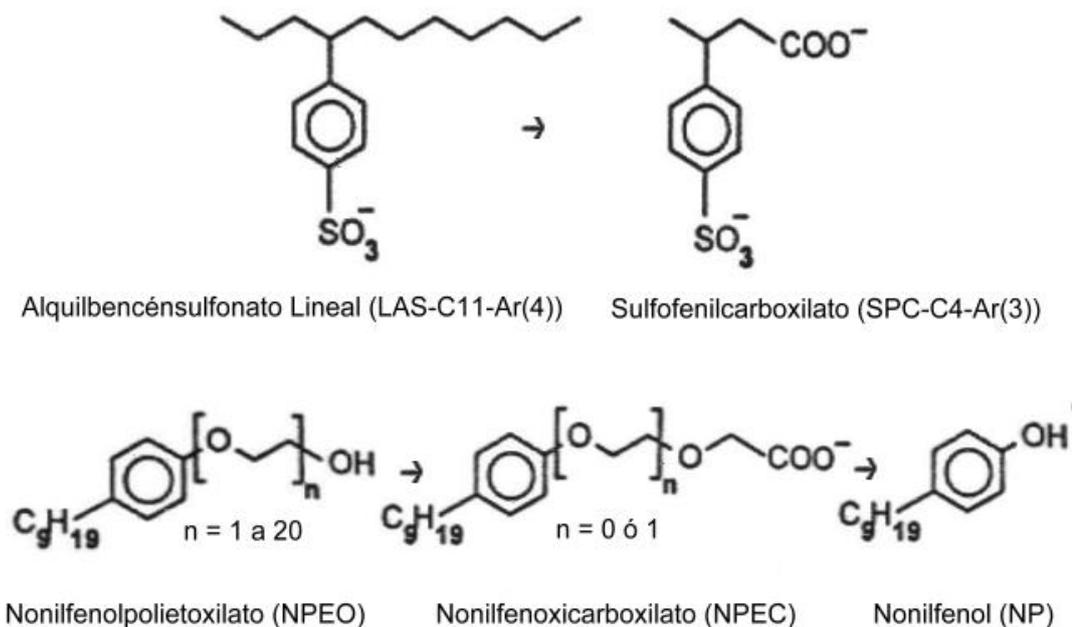


Figura 17: Esquema de la biodegradación aeróbica de los surfactantes estudiados.

(18)

3.7.3.2 Espectrometría Ultravioleta de los ABS:

La absorción molecular en la región ultravioleta (UV), del espectro electromagnético depende de la estructura electrónica de la molécula. La energía de absorción esta cuantizada y resulta en la elevación de electrones desde orbitales de relativamente baja energía en el estado basal, a orbitales de alta energía en el estado excitado. Para muchas estructuras electrónicas, la absorción no ocurre en la porción fácilmente accesible de la región UV. En la práctica, la espectrometría UV está limitada en su mayoría a sistemas conjugados. (13)

El espectro UV de una sustancia muestra la correspondencia entre la longitud de onda o la frecuencia de absorción contra la intensidad de absorción (transmitancia y absorbancia). Los datos se presentan comúnmente como una gráfica o una tabla de longitudes de onda versus la absorptividad molar o su logaritmo (ϵ_{\max} o $\log \epsilon_{\max}$), o absorbancia. El uso de absorptividad molar, como la unidad de intensidad de absorción, tiene la ventaja de que todos los valores de intensidad se refieren al mismo número de especies absorbentes. (13)

Como es común en el caso de compuestos conteniendo estructuras aromáticas, una fuerte absorción en la región ultravioleta provee de un medio útil para determinaciones a bajas concentraciones. La espectroscopia de absorción ultravioleta fue empleada por Weber, Morris y Stumm (1962), para la determinación cuantitativa de ABS en soluciones acuosas diluidas.

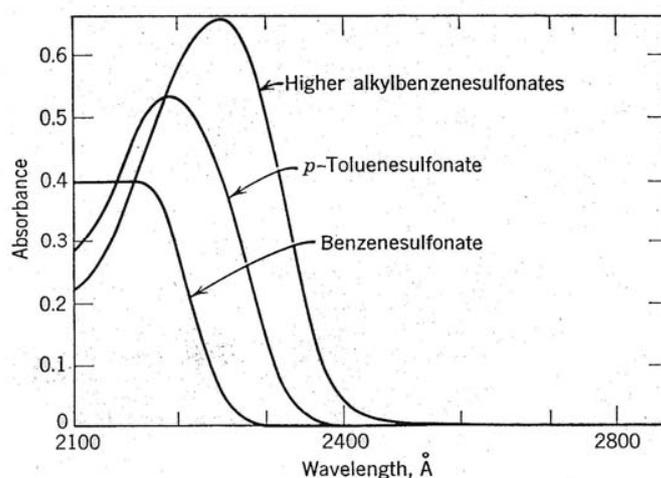


Figura 18: Espectro de absorción para soluciones acuosas de $1 \times 10^{-5} M$ para algunos ABS.

Estas soluciones fueron preparadas en KH_2PO_4 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ para prevenir la adsorción de los materiales tensoactivos de la cristalería y las mediciones fueron comparadas contra un blanco conteniendo KH_2PO_4 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ en agua destilada. La absorptividad del KH_2PO_4 es menor en este rango espectral y la línea base (o línea de fondo), es suficientemente baja para permitir que energía suficiente pase a través de las celdas para mediciones precisas.

La absorptividad molar del bencensulfonato es de 7.9×10^3 litros/mol cm, la del *p*-toluensulfonato de 10.9×10^3 litros/mol cm, y todos los ABS de cadena larga (2-hexil, 2-octil, 2-decil, 2-dodecil, 3-dodecil, 6-dodecil y 2-tetradecil), tienen su absorción máxima a 2250 Å (225 nm), con absorptividades molares de 12.9×10^3 litros/mol cm. (14)

3.7.3.3 Métodos Analíticos Reportados para ABS y SPC:

A modo de obtener una detallada evaluación del destino de mezclas complejas de surfactantes, tales como los alquilbencensulfonatos, los cuales consisten en diversos homólogos e isómeros, se requiere una técnica analítica sensitiva y específica que permita la detección e identificación de componentes individuales, tan bien como de sus productos de biodegradación, los *sulfofenilcarboxilatos* (SPC). (11)

3.7.3.3.1 Método Cuantitativo de MBAS por Espectroscopía Infrarroja

Ambe y Hanya han combinado los métodos de Longwell y Maniece utilizando azul de metileno con el método de espectroscopía infrarroja de Sallee para la determinación de ABS. Los complejos azul de metileno-ABS ofrecen picos de absorción a 890 y 1010 cm^{-1} , siendo proporcionales la altura de los picos a la cantidad presente de sulfonato, y éste, a la cantidad de *sustancias activas al azul de metileno* (MBAS, por sus siglas en inglés), en el complejo. 50 ml de la muestra filtrada se agitan con 1 ml de ácido sulfúrico 0.1 N, 1 ml de solución 0.025% de azul de metileno y 20 ml de 1,2-dicloroetano por 1 minuto. Luego de lavar la fase orgánica separada dos veces con 20 ml de solución de azul de metileno 0.0013% en ácido sulfúrico 0.004 N, conteniendo además sulfato de plata al 0.022%, su extinción es medida a 655 nm para dar la cantidad total de sustancias

activas relativas al azul de metileno. La fase orgánica es evaporada a sequedad para posterior pastillamiento con bromuro de potasio y examen con espectroscopia IR. Este método ha sido aplicado a sedimentos de fondo y lodos. Las muestras se centrifugan para separar el agua, son secadas a temperatura ambiente, pulverizadas y tamizadas. Este residuo se extrae por una hora a 80° C con metanol-benceno (1:1), repitiéndose la extracción dos veces. Los extractos combinados se evaporan y el residuo se disuelve en agua. Los ABS son entonces determinados según el método descrito anteriormente. (3)

3.7.3.3.2 *Metodología Cuantitativa de ABS por HPLC:*

Sin embargo la metodología de uso más difundido en la actualidad implica la separación de los componentes de los ABS con el uso de la cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), acoplada ya sea a detectores UV o espectrómetros de masas. Este sistema permite la identificación de intermediarios de degradación, aún prescindiendo de la necesidad de compuestos de referencia escasos, además de poseer una alta sensibilidad. (11) Taylor y Nickless han descrito una técnica de HPLC de ión-apareado para la separación de mezclas de LAS y sales *p*-sulfofenilcarboxílicas, SPC. Los LAS parcialmente biodegradados pueden ser analizados por el mismo método. La información estructural sobre intermediarios metaestables formados ha sido proveída por espectros ultravioleta de flujo detenido, comparación de comportamientos de retención respecto a estándares, y análisis de fracciones colectadas. (15) Las muestras se centrifugan para separar el agua, son secadas a temperatura ambiente, pulverizadas y tamizadas. Este residuo se extrae por una hora a 80° C con metanol-benceno (1:1), repitiéndose la extracción dos veces. Los extractos combinados se evaporan y el residuo se disuelve en agua. (3) Las muestras son concentradas y purificadas para análisis por acidificación con ácido sulfúrico a pH 2, seguido de una extracción en fase sólida (SPE), a través de una columna conteniendo 20 ml de una resina de intercambio (XAD-4 recomendada), a una velocidad de flujo de 7 ml/min. Los compuestos retenidos por la resina se eluyen con 3 porciones de 25 ml de metanol y los eluatos combinados se evaporan a sequedad entonces hasta 2 µl. El cromatógrafo líquido consiste de dos bombas de pistones recíprocos de alta presión, un inyector de tabique divisor y un detector UV de doble haz y

longitud de onda variable. Si va a utilizarse una columna empacada, debe prepararse una columna de 250x4.6 mm, con un material de empaque de fase reversa con un tamaño de partícula de 5 μm , producto de la reacción de sílica LiChrosorb Si60 con octadeciltriclorosilano. Se utiliza como fase móvil una solución de sulfato de cetiltrimetilamonio en metanol-agua destilada ($13.7 \times 10^{-3} \text{M}$ $(\text{CTMA}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ en 87.5% de metanol, 12.5% de agua, pH 5.4), a una velocidad de flujo de 0.8 ml/min. La longitud de onda del detector debe ser ajustada a 224 nm, 0.5 AUFS. (15)

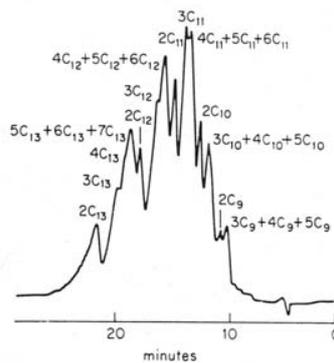


Figura 19: Cromatograma obtenido del análisis de una mezcla no biodegradada de dodecilsulfonato de sodio lineal (LAS).

La identificación de los picos ha sido realizada por la coinyección de un compuesto puro no degradado de LAS y confirmado por el análisis de una mezcla no degradada de LAS por desulfonación seguida de una cromatografía de gases de los alquilbencenos resultantes sobre una columna de 15 metros OV-1 con revestimiento tubular abierto. (15)

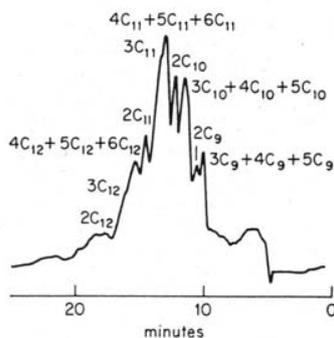


Figura 20: Cromatograma obtenido del análisis de una mezcla parcialmente biodegradada de dodecilsulfonato de sodio lineal, LAS (fase móvil bajo las mismas condiciones).

Bajo las condiciones empleadas para los dos cromatogramas anteriores, las sales de *p*-SPC fueron eluidas cerca del frente del solvente. A modo de lograr la separación de una mezcla de estándares de *p*-SPC, el contenido de metanol de la fase móvil se redujo del 87.5 al 75%. El siguiente cromatograma muestra la separación empleando una fase móvil a $5.5 \times 10^{-3} \text{M}$ $(\text{CTMA}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ en 75% de metanol, 25% de agua a pH 2.3; velocidad de flujo 0.8 ml/min; detector a 222 nm, 0.5 AUFS:

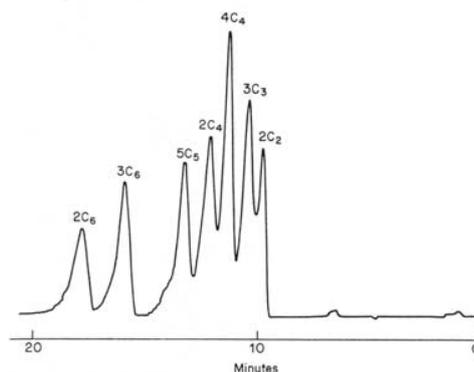


Figura 21: Cromatograma obtenido del análisis de una mezcla de sales p-sulfofenilcarboxílicas (fase móvil en condiciones ligeramente diferentes).

Una solución a $5.5 \times 10^{-3} \text{M}$ de hidróxido de cetiltrimetilamonio fue ajustada a pH 6.2, 4.6 y 2.2 con ácido sulfúrico. Cada solución fue empleada como fase móvil para la cromatografía de una mezcla de sales de *p*-SPC.

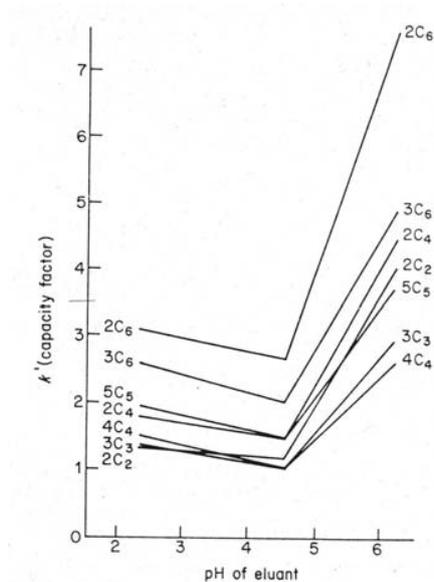


Figura 22: Efecto del pH sobre el comportamiento de retención de una mezcla de sales de p-SPC.

A pH 6.2, los grupos carboxilatos se hallan predominante en la forma ionizada $R-CO_2^-$, la cual forma pares iónicos con el ión cetiltrimetilamonio. La disminución de los tiempos de retención observada a pH 4.6 se debe al incremento en la concentración de la forma $R-CO_2H$, la cual no forma pares iónicos con el ión cetiltrimetilamonio. (15)

4. JUSTIFICACIÓN

La necesidad de determinar el contenido de surfactantes alquilbencénicos y de metales pesados en los sedimentos del lago de Petén Itzá nace a causa de la carencia de datos relativos a dichos parámetros, los cuales son de importancia esencial, si ha de indagarse acerca del impacto de la actividad humana en el lago, ahora y en el futuro. Las comunidades asentadas en las orillas del Lago de Petén Itzá han generado una dependencia activa sobre este recurso. Los surfactantes alquilbencénicos y los metales pesados presentan un riesgo a la salud de los habitantes de las comunidades, así como a la fauna y biodiversidad, debido no sólo a la toxicidad que presentan según su concentración, sino porque los desechos generados por su amplio uso en toda clase de actividades industriales y domésticas, se vierten sin tratamiento en el mismo lago. La única manera de evitar o minimizar estos efectos inicia con la obtención de datos base que permitan un efectivo control analítico de las condiciones de concentración actuales en sedimentos, de los surfactantes alquilbencénicos y los metales pesados, que componen el presente estudio.

5. OBJETIVOS

5.1 *Objetivo General*

Determinar la presencia de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos para evaluar la contaminación debido a éstos en sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá.

5.2 *Objetivos Específicos*

5.2.1 Determinar la concentración de los metales pesados cromo, cadmio, cobre, plomo, hierro, manganeso y zinc por la técnica de espectroscopía de absorción atómica, para evaluar la contaminación debido a éstos en sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá.

5.2.2 Determinar la concentración de alquilbencensulfonatos de sodio lineales (LAS) de la serie homóloga de 10 a 13 carbonos, por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño, para evaluar la contaminación debido a éstos en sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá.

5.2.3 Determinar la concentración de los surfactantes nonilfenolpolietoxilato de sodio (NPEO) y nonilfenol (NP) por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño, para evaluar la contaminación debido a éstos en sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá.

5.2.4 Coadyuvar al establecimiento de la urgencia en la necesidad de efectuar monitoreos periódicos a mediano y largo plazo, de las condiciones de contaminación por la presencia de metales pesados y de surfactantes alquilbencénicos en sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá, así como fomentar y colaborar al desarrollo de futuras investigaciones y monitoreos ambientales en el área en cuestión.

6. HIPOTESIS

Es posible determinar la presencia de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos en los sedimentos superficiales del Lago de Petén Itzá por medio de la técnica de espectrometría de absorción atómica y cromatografía líquida de alto desempeño, propuestos respectivamente para cada uno de ellos.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 *Universo y Muestra*

7.1.1 *Universo:*

El Lago de Petén Itzá.

7.1.2 *Muestra:*

Sedimentos superficiales de doce áreas aledañas a las orillas del Lago de Petén Itzá (ver Anexo 13.3).

7.2 *Materiales.*

7.2.1 *Instrumental*

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Shimadzu serie 6800 con detector de Flama.
- Cromatógrafo Líquido de Alto Desempeño marca Merck Hitachi, modelo L-6200-A con detector modelo L-4250 UV-Visible, interfase digital y computadora personal para análisis de datos.
- Columna de fase reversa marca LiChroCART 125-4 con empaque LiChrospher 100 RP-18(5mm).
- Horno de desecamiento.
- Balanza analítica.
- Balanza semianalítica monoplato para 400 g.
- Estufa de calentamiento.
- Baño de ultrasonido.
- 48 cartuchos de SPE fase reversa C-18.
- 1 equipo de extracción en fase sólida SPE.

7.2.2 *Reactivos*

- 100 ml de ácido clorhídrico concentrado grado analítico.
- 500 ml de ácido nítrico concentrado grado analítico.
- 500 ml de ácido perclórico concentrado grado analítico.
- 100 ml de acetona grado analítico.
- 50 ml de acetonitrilo grado analítico.
- 100 ml de hexano grado H.P.L.C.
- 500 ml de metanol grado H.P.L.C.
- 200 ml de etanol grado H.P.L.C.
- 50 ml de trietilamina grado H.P.L.C.
- 200 ml de Extran grado analítico.
- 2 garrafrones de agua destilada.

7.2.3 *Cristalería*

- 24 beakers de 250 ml.
- 12 beakers de 100 ml.
- 1 mortero y pistilo de cerámica grande.
- 1 termómetro.
- 12 matraces Erlenmayer de 125 ml.
- 12 balones aforados de 50 ml.
- 12 balones aforados de 10 ml.
- 1 probeta de 25 ml.
- 1 probeta de 10 ml.
- 1 matraz Kitasato de 250 ml.
- 1 embudo de vidrio poroso.
- 48 filtros de fibra de vidrio.
- 1 embudo de Buchner.
- Juego de pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 5, 10, 25 y 50 ml.

7.2.4 *Equipo*

- 1 hielera Coleman.
- 48 recipientes plásticos de ¼ de galón con taparroca.
- 48 recipientes plásticos para alimentos con tapadera.
- 1 campana de extracción.
- 1 draga de sedimentos marca Ekman..
- 10 baterías de hielo seco.
- 1 GPS marca Garmin.
- 1 lancha de 6 metros de eslora.
- 1 motor fuera de borda de dos tiempos marca Mercury.
- 1 tamiz mesh 80.
- 3 perillas de succión.
- 1 refrigerador.

7.3 *Métodos.*

7.3.1 *Métodos de Análisis de Metales Pesados y Surfactantes Alquilbencénicos en Sedimento Lacustre*

La caracterización de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos en sedimentos del Lago de Petén Itzá, se efectuó de acuerdo con la siguiente secuencia preparativa en común:

7.3.1.1 *Obtención in situ de las muestras:*

Se efectuaron cuatro muestreos, uno cada dos meses, por un periodo de seis meses. Se localizaron doce puntos a lo largo de todo el lago, obteniéndose de este modo el mismo número de muestras de sedimento por muestreo. Las muestras se recolectaron utilizando una draga de sedimentos, con la cual se recolectaron aproximadamente ¼ de galón de sedimentos. El principal cuidado que se tuvo al momento de la obtención

consistió en que los sedimentos recolectados, debían proceder de la capa más superficial (entre dos y cinco centímetros de profundidad), que es la capa de más reciente formación, y es donde se esperaba hallar mayor variabilidad ocasionada por cambios climáticos, estacionales y antropogénicos recientes. También se evitó la recolección de un exceso de material vegetal, rocas u otro tipo de material ajeno a los objetivos del análisis.

7.3.1.2 Traslado y almacenamiento de las muestras:

Una vez recolectadas, las muestras de sedimento se guardaron en recipientes plásticos nuevos, de ¼ de galón de capacidad, lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada. En dichos recipientes, utilizando una hielera y baterías de hielo seco (dióxido de carbono congelado o en gel), se mantuvieron en refrigeración a 4° C durante su traslado a la Ciudad de Guatemala. El posterior almacenamiento se realizó en un refrigerador normal.

7.3.1.3 Desecamiento y determinación de la Porosidad en las muestras:

Se utilizaron beakers de 250 ml, previamente lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada, secados y tarados, para medir el peso de una cantidad rehomogenizada de sedimento en el rango de contención de los beakers utilizados. Se utilizó una balanza semianalítica capaz de medir pesos de hasta 400.00 g. Una vez determinado el peso de la muestra, esta se calentó en un horno a una temperatura de entre 70° C a 80° C durante al menos 72 horas. Se monitoreó la pérdida de humedad pesando las muestras y manteniendo el calentamiento hasta que su peso fue constante. Se determinó el porcentaje de humedad existente en la muestra original. Este parámetro se reportó como *porosidad*.

7.3.1.4 Molienda de las muestras desecadas:

Una vez secas las muestras de sedimento, se procedió a molerlas para lograr la obtención de un polvo muy fino. Esto se logró utilizando un mortero de porcelana seco, previamente lavado con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada. No se recomienda el uso de molinos de bolas o con partes metálicas, pues puede ser fuente de contaminación por metales. Una vez molidas, las muestras se guardaron en

recipientes plásticos nuevos, tarados, lavados con Extran, etanol al 70%, ácido clorhídrico 1.0 N y agua destilada.

7.3.1.5 Cernido de las muestras molidas:

La porción de las muestras molidas que se utilizó en los análisis subsiguientes se obtuvo cerniendo y separando las fracciones menores a mesh 80 (0.177 mm). Para tal efecto se utilizaron tamices de malla estándar clasificada por tamaño de orificio. Este procedimiento facilitó tanto la digestión de los metales como la disolución de los surfactantes al disminuir el tamaño de las partículas y aumentar así su superficie de contacto con los disolventes.

7.3.2 Análisis de Metales Pesados en Muestras de Sedimento Lacustre:

Al obtenerse una muestra seca y molida de sedimento, el procedimiento para la determinación de los metales pesados se efectuó según el siguiente procedimiento:

7.3.2.1 Extracción :

En un erlenmayer de 125 ml, se disolvió 1 gramo de sedimento, pesado exactamente, en 25 ml de agua desmineralizada. Se agregó a esta solución, resbalando lentamente por las paredes del recipiente para evitar excesiva efervecencia, 10 ml de ácido nítrico concentrado. Esta mezcla se calentó suavemente, a no más de 95° C por media hora, manteniendo un vidrio de reloj sobre la boca del matraz para evitar evaporación. El contenido del erlenmayer se filtró en caliente y las aguas de filtrado se dejaron enfriar a temperatura ambiente, luego de lo cual, se trasvasaron cuantitativamente a un balón aforado de 50 ml, luego de lo cual, se llevaron a aforo. Esta solución se guardó en un frasco rotulado y se analizó en el instrumento. Toda la cristalería utilizada se lavó previamente con Extran, ácido nítrico diluido y agua destilada.

7.3.2.2 Análisis por espectrofotometría de absorción atómica:

Para cada metal a analizar, se preparó una curva de calibración con una serie de soluciones que se hallaran en el rango entre los 0.05 a las 2.0 ppm, dependiendo de la sensibilidad que la lámpara específica reportaba para cada uno. Una vez obtenida la curva de calibración para un metal en particular, se obtuvieron lecturas de las diversas muestras para ese metal específicamente, por cada punto de muestreo, construyéndose con los datos obtenidos una tabla de concentraciones y una gráfica de concentración versus tiempo de muestreo, en la que se evidenció el comportamiento de las concentraciones de los diversos metales analizados a lo largo del periodo estudiado. Esto constituye la línea base para cada metal (ver sección de Resultados).

7.3.3 Análisis de Surfactantes en Muestras de Sedimento Lacustre:

Al obtenerse una muestra seca y molida de sedimento, el procedimiento para la determinación de los surfactantes alquilbencénicos se efectuó según el siguiente procedimiento:

7.3.3.1 Extracción por Reflujo:

A una muestra pesada exactamente de 5 gramos de sedimento secado, molido y cernido se disolvió en 50 ml de hidróxido de potasio 0.5 M en metanol, y se sometió a reflujo por cuatro horas. Luego de este tiempo, la mezcla se filtró al vacío. El sedimento se lavó con dos alícuotas de 5 ml de metanol. Los extractos se combinaron y se evaporaron bajo un vacío en un baño de María a 35° C, hasta un volumen de 1 ml, y luego se secaron bajo un ligero flujo de nitrógeno en un baño a 70° C.

Se disolvió el residuo en 10 ml de una mezcla de metanol en agua (30:70) y luego se ajustó el pH a 1.0 con ácido clorhídrico concentrado. La muestra se sometió a un baño de ultrasonido por al menos un minuto para disolver el cloruro de potasio.

7.3.3.2 Extracción en Fase Sólida:

Un cartucho de extracción en fase sólida se preacondicionó lavándolo a presión reducida con 2 ml de metanol y 3 ml de ácido clorhídrico 0.1 M antes de utilizarse. Este contiene una fase estacionaria de intercambio de fase reversa de octadecilsilica en la cual quedan retenidos los surfactantes alquilbencénicos. La muestra recién sometida a ultrasonido se pasó a través del cartucho. El cartucho se lavó entonces con 2 ml de ácido clorhídrico 0.1 M. Es recomendable dejar secar a presión reducida el cartucho durante al menos 1 minuto. Los surfactantes fueron entonces eluidos con exactamente con 10 ml de metanol grado HPLC. Este eluato se guardó en un vial limpio e identificado. Este proceso puede efectuarse simultáneamente a diversas muestras preparadas.

7.3.3.3 Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución:

Previo a su inyección, las muestras y estándares deben ser filtradas a presión a través de filtros de membrana de nylon de poro de 0.2 μm . Se inyectaron 50 μl de muestra en cada corrida. Se recomienda para la separación cromatográfica el uso de un cromatógrafo Merck Hitachi modelo L-6200-A con un loop de 25 μl . La velocidad de flujo debe ser de 1.0 ml/min. Se recomienda el uso de una columna Merck LiChroCART 125-4 con un empaque LiChrospher 100 RP-18(5 μm). Puede utilizarse además una precolumna con empaque de las mismas características. El detector UV-Visible Merck Hitachi L-4250 se dispone a 225 nm. Se utilizaron dos fases móviles para la corrida, las cuales consisten en una fase móvil orgánica de acetonitrilo grado HPLC puro y en una mezcla (25:75), de acetonitrilo y agua conteniendo perclorato de sodio (NaClO_4) 0.1 M. Cada solvente se filtró previamente con filtros del fibra de vidrio de poro de 0.45 μm , y fueron desgasificados por baño de ultrasonido durante 5 minutos.

Se efectuaron las corridas, dando inicio con acetonitrilo al 15% durante un minuto, luego de lo cual se inicia un gradiente de elusión por 19 minutos hasta llegar el acetonitrilo a 40%. Luego se mantiene la elusión isocrática durante dos minutos y entonces se inicia un gradiente de tres minutos para llevar el acetonitrilo al 70%, el cual se mantiene isocrático por 10 minutos. Durante los siguientes 15 minutos, el sistema se programa para regresar a sus condiciones iniciales. (20) (ver Anexo 13.4)

7.3.4 *Análisis Estadístico de Resultados:*

En este estudio se utilizó estadística descriptiva con el objeto de analizar las concentraciones obtenidas por medio de promedios y porcentajes. Se determinaron las concentraciones de metales pesados y surfactantes alquilbencénicos en mg/Kg de sedimentos seco, por duplicado para cada punto de muestreo, aplicándose la media aritmética a los valores de concentración para determinar la concentración promedio de un parámetro en un punto de muestreo. Se definieron doce puntos de muestreo a lo largo de todo el lago (ver Anexo 13.3), y se realizaron monitoreos bimensuales sobre estos puntos, realizándose cuatro muestreos en total.

8. RESULTADOS

8.1 Metales y Fosforo

8.1.1 Zinc

8.1.2 Cobre

8.1.3 Hierro

8.1.4 *Cromo*

8.1.5 *Plomo*

8.1.6 *Cadmio*

8.1.7 *Manganeso*

8.1.8 *Magnesio*

8.1.9 Calcio

8.1.10 Potasio

8.1.11 Fósforo

8.2 Surfactantes

8.3 Porosidad

8.4 Propiedades Físicoquímicas

8.4.1 pH.

8.4.2 *Potencial Redox*

8.4.3 Conductividad

8.4.4 *Oxígeno Disuelto*

8.4.5 *Temperatura*

9. DISCUSIÓN

Debido a la naturaleza misma del enfoque que el presente estudio tuvo en un principio, no se lograron anticipar las limitaciones en cuanto a la amplitud descriptiva que los parámetros de medición tendrían sobre la representatividad de la complejidad de los procesos biogeoquímicos que acontecen realmente en el lago Petén Itzá, los cuales dependen de un mayor número de factores, no sólo referentes al lago en sí, sino además a sus territorios periféricos, y aunque dichas complejidades escapan a los objetivos del presente estudio; se decidió incluir algunos parámetros que coadyuvan a modelar una visión más panorámica de dichos procesos. Entre estos aditamentos indispensables se sumaron mediciones *in situ* en el momento de la toma de las muestras, de la condición del pH, la temperatura, la conductividad, el potencial de oxidorreducción y el oxígeno disuelto de las aguas superficiales del lago, los cuales juegan un papel preponderante en la evaluación de cuerpos de agua. Además, se incluyen concentraciones de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como el potasio, calcio y magnesio, además de la concentración de fósforo en las muestras de sedimentos.

El pH, el oxígeno disuelto y el potencial de oxidorreducción, llamado también “potencial redox”, se hallan íntimamente relacionados. De la misma manera que el pH expresa la concentración de iones hidronio (H^+) en solución, se utiliza el potencial redox para expresar la tendencia de un medio a aceptar o donar electrones. Esto afecta el estado de oxidación de los metales pesados y también la degradación de los compuestos orgánicos reducidos, ricos en electrones. Además, el potencial redox determina qué modos de actividad microbiana son posibles en un medio dado, afectando la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos, como los surfactantes. El potencial redox está determinado por el conjunto particular de especies químicas presentes (21). Para el caso particular del lago de Petén Itzá, el potencial redox negativo (condiciones fuertemente reductoras, *Secc. 8.4.2*), ocasiona que los metales tiendan a permanecer en su estado de oxidación mayor, originando la precipitación de los respectivos hidróxidos (condiciones alcalinas, pH alto, *Secc. 8.4.1*) y carbonatos (origen cárstico), de las especies presentes. La oxidación de los metales se produce más fácilmente en potenciales redox bajos y medios alcalinos (21), por lo que se espera hallar las especies

metálicas sedimentadas bajo estas condiciones y siendo afectadas por las variaciones de pH.

Durante el primer muestreo, correspondiente a la temporada seca, las condiciones de pH del lago tienden a ser ligeramente más neutras y aumentar conforme se adentra la temporada húmeda (*Gráfica Secc. 8.4.1.2*), mientras el potencial redox tiene el comportamiento opuesto (*Gráfica Secc. 8.4.2.2*), lo cual es lo que cabe esperar según la teoría que predice su relación inversamente proporcional. Sin embargo la tendencia general de los metales es a disminuir su concentración en los sedimentos a medida que la temporada seca da lugar a la temporada lluviosa, lo cual no corresponde a las tendencias del potencial redox, según las cuales, a un menor potencial redox y mayor pH, las especies metálicas deben tender a mantenerse sedimentadas, y por ende, no disminuir su concentración en los sedimentos, como de hecho, ocurre durante el estudio como tendencia general (*Gráficas varias Secc. 8.1*).

Como se consideró en el marco teórico, la solubilidad y consecuentemente la movilidad, de metales enlazados a sólidos en ambientes subacuáticos puede ser incrementada por tres procesos principales que inducen cambios en la especiación: *a*) bajar el pH (lo que puede disolver o desorber metales de las fases sólidas), *b*) alterar las condiciones de oxido-reducción (para inducir potenciales de oxido-reducción de moderados a altos), *c*) incrementando la concentración de sales inorgánicas (para proveer competencia por cationes salinos para las reacciones heterogéneas y acomplejamiento en disolución con aniones salinos), y de agentes acomplejantes naturales o sintéticos (7). Como las pruebas de campo descartan las opciones *a* y *b*, por exclusión, la opción *c* debe ocasionar este comportamiento atípico. Considerando el arrastre de sólidos que la temporada lluviosa provoca desde los terrenos periféricos al lago, y considerando que el sistema de tala y roza se practica comúnmente en esta región, cabe suponer que el aumento de la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) y otras sales inorgánicas, podrían suponer los factores determinantes que justifican esta tendencia. Esto también explicaría la baja del potencial redox, debido a que la materia orgánica presente (los sedimentos tienden a tener gran cantidad de algas y otros compuestos orgánicos en vías de degradación), proporciona una gran cantidad de “poder reductor”, que hace bajar el potencial redox en los sedimentos. Por otro lado, los sedimentos pueden resistir cambios

en su potencial redox debido a las especies metálicas presentes, por lo que existe un símil con la capacidad amortiguadora del pH. La difusión de oxígeno en sedimentos es tan lenta, que el potencial redox desciende rápidamente con la profundidad. Mientras el carbono orgánico sea abundante en los sedimentos, se puede formar un fuerte gradiente de potencial redox en tan solo 2 mm de profundidad. El potencial redox disminuye al tiempo que la respiración del carbono orgánico disuelto (COD) agota el oxígeno disuelto del sedimento, (21) Se observó en la mayoría de los sedimentos, especialmente en Punta Nimá y Aldea Tres Naciones, una mayor incidencia de fragmentos de carbón vegetal ocluidos en la parte superior de los sedimentos (ver Anexo 13.3).

. La tendencia a la baja de concentración de metales en los sedimentos se muestra más o menos severa con metales como el potasio (que prácticamente tiende a desaparecer de las muestras hacia el final del estudio), el zinc, el manganeso; en menor medida con el cobre, plomo y hierro; y tendencias mixtas con el cromo y cadmio. El plomo, el cromo y el cadmio parecen tener una redisolución mayor durante el mes de julio, cuando existiría una mayor concentración de COD y sales inorgánicas, mientras el manganeso, el hierro y el cobre parecen tenerla más durante septiembre, al disminuir los acomplejantes (ver *Gráficas Secc. 8.1*). Esto puede deberse a las reacciones competitivas de sedimentación entre estos grupos de metales. La tendencia mayoritaria en cuanto a la localización de los puntos más contaminados tiene relación con la presencia de comunidades. Tal es el caso de Santa Elena, San Andrés, San Miguel y con la presencia de hierro en concentraciones mayores respecto a otros puntos (*Secc. 8.1.3*). En el caso del plomo, a las localidades anteriores se suma San Benito (*Secc. 8.1.5*). Ésta es el área más poblada del lago (ver Anexo 13.3). El área más contaminada lejos de las áreas pobladas es el punto en el río Ixlú, el cual proviene de varias comunidades pequeñas en su cauce, y el puente hacia Secpuy, en el cual el sedimento tiende a ser más rojizo, así como mayor la concentración de hierro oxidado. En este punto se acumulan la mayoría de desechos orgánicos provenientes de otras regiones del lago, debido a la configuración de las corrientes (que van de oeste a este, ver Anexo 13.3), y se nota que tiene los valores más bajos de oxígeno disuelto (*Secc. 8.4.4*), potencial redox (*Secc. 8.4.2*), y los valores más altos de pH (*Secc. 8.4.1*). Frecuentemente se utiliza el estado de oxidación del hierro para determinar cualitativamente las condiciones redox de un sedimento, puesto que su color es un índice

de la transición entre condiciones ligeramente oxidantes y fuertemente reductoras. El hierro oxidado brinda una coloración rojiza al sedimento, mientras el hierro reducido es grisáceo. (21)

Los valores de conductividad apoyan la suposición de un aumento en la cantidad de especies acomplejantes a medida que avanza la temporada lluviosa (*Secc. 8.4.3*), pues se nota una marcada tendencia a aumentar en todos los puntos. Esto denota un aumento en la cantidad de especies disueltas que pueden conducir carga eléctrica, especialmente especies ionizadas.

La temperatura tiende a mantenerse estable durante los primeros dos meses del estudio, con una ligera tendencia a la alta en septiembre seguida de una baja en diciembre (*Secc. 8.4.5*). Estas variaciones se encuentran acordes a los cambios estacionales esperados.

El oxígeno disuelto tiende a aumentar su concentración a medida que avanzan los meses del estudio, hallándose su principal concentración en las inmediaciones del río Ixlú, debido a la mezcla del agua más oxigenada del río. La condición más anóxica se encuentra en el punto del puente a Secpuy (*Secc. 8.4.4*).

La mayor parte del fósforo que entra en los lagos lo hace de modo particulado, asociado a minerales de rápida precipitación, en particular, el hierro y manganeso, o como parte de desperdicios orgánicos y aguas servidas. En un lago la mayor parte del fósforo está presente en la biomasa microbiana, formando parte del ciclo biológico de descomposición de materia orgánica, pues las bacterias y el fitoplancton excretan fosfatasas extracelulares para acelerar la mineralización del fósforo, siendo éste un nutriente limitante en su desarrollo. Al morir dichos organismos, una fracción del fósforo puede acumularse en los sedimentos, ya que no todo es recirculado durante los períodos de mezcla estacionales a través de la comunidad biológica. En la interfase entre el sedimento y el agua, puede formarse una microcapa de minerales de óxido de hierro, que retiene el fósforo que puede difundirse (procedente de la descomposición bacteriana), en los sedimentos o en la disolución de minerales a potenciales redox bajos. Al variar el potencial redox, el hierro puede reducirse y liberar el fósforo que se difunde hacia las aguas profundas (21). El proceso del fósforo es importante, pues puede influir en el proceso de eutrofización de un cuerpo de agua, al hallarse disponible para el consumo por

parte de algas y otras entidades biológicas que tienden a desoxigenar el agua y acelerar los procesos de asolvamiento por sedimentación. Esto parece confirmarse en el lago de Petén Itzá, pues en los puntos correspondientes a San Benito, Santa Elena, San Miguel y San Andrés (todas áreas pobladas, ver Anexo 13.3), se encuentran las mayores y más variables concentraciones de fósforo (*Secc. 8.1.11*), así como las más densas concentraciones de algas en el suelo cenagoso. Este comportamiento puede ser indicio de una eutrofización acelerada especialmente en el área de San Benito, Santa Elena y San Miguel, siendo posible que a largo plazo el nivel del lago vaya decreciendo por el asolvamiento de sus riveras.

En el resto del lago, el comportamiento del fósforo tiende a ser estable.

El magnesio y el calcio por ser componentes mayoritarios del sedimento de un lago cárstico, debido al proceso de dolomitización, se muestran invariables durante el año (*Secc. 8.1.8 y 8.1.9*).

En cuanto a la porosidad del sedimento, se observaron los sedimentos más densos en San Andrés, Nuevo San José y el Puente a Secpuy. Los dos primeros se encuentran en el litoral norte del lago, una zona con una playa estrecha, casi inexistente y litoral prominentemente más hondo (ver Anexo 13.3). Acá la consistencia del sedimento es pedregosa. Similarmente, el punto del Puente a Secpuy presenta características pedregosas y además una consistencia aceitosa. En el resto del lago los sedimentos tenían mucha similitud, siendo mayoritariamente beige, muy porosos y con una gran cantidad de pequeñas conchas, frecuentemente halladas en las áreas cercanas a las playas. La mayor porosidad la presentó el punto en El Remate (*Secc. 8.3*). Sin embargo debe hacerse notar que este parámetro resulta muy variable en parte por el tipo de draga utilizada, de quijadas. Una draga cilíndrica mejoraría considerablemente la invariabilidad de esta medición.

El comportamiento que se observa en las concentraciones de surfactantes está acorde con la presencia de pobladores, y por ende, de la presencia de lavaderos comunales en las orillas del lago. Dichos lavaderos se observan en El Remate, Jobompiche, San Miguel, cuyas concentraciones se hallaron solamente sobrepasadas por Santa Elena y San Benito, donde en el momento del estudio, corrían a flor de tierra los drenajes domésticos. Otro punto importante es Lepet, una pequeña isla a medio camino

entre Flores y San Andrés, ubicada en el punto de intercomunicación entre el lóbulo mayor, al norte, y el lóbulo menor, al sur, del lago, y donde existe una confluencia de corrientes importante (ver Anexo 13.3). Los puntos menos contaminados aparecen en la Aldea Tres Naciones y en Nuevo San José (*Secc. 8.2.5*), siendo la primera un área aislada al sureste del lóbulo mayor del lago, con una diminuta comunidad, y la segunda, un pueblo grande pero sometido de modo continuo a fuertes corrientes. Probablemente la mayor parte de su aporte de contaminación por surfactantes se encuentre en San Andrés, más hacia el oeste sobre el mismo litoral norte, y hacia donde corren sus corrientes acuáticas. Cabe mencionar que la contribución del homólogo de 11 carbonos de LAS es mayoritaria de entre los cuatro estudiados (de 10 a 13 carbonos, *Secc. 8.2.1*), mientras que la contribución de la fracción de nonilfenol y nonilfenolpolietoxilato es minoritaria (27.9% en promedio, respecto a los surfactantes estudiados totales), lo que indica que el tipo de surfactantes que constituyen mayoritariamente la contaminación en el lago de Petén Itzá, son del tipo alquilbencensulfónico lineal (LAS) (*Secc. 8.2.2*).

10. CONCLUSIONES

- 10.1 Fue posible determinar y evaluar la concentración de los metales pesados propuestos, por la técnica de espectroscopia de absorción atómica, hallándose las siguientes concentraciones promedio: cromo (4.79 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), cadmio (2.36 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), cobre (46.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), plomo (41.17 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), hierro (2904.30 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), manganeso (124.57 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco), y zinc (57.42 ± 0.05 mg/kg de sedimento seco).
- 10.2 Fue posible determinar y evaluar la concentración de los alquilbencénsulfonatos de sodio lineales (LAS), de la serie homóloga de 10 a 13 carbonos, por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), hallándose su promedio en 63.5 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco.
- 10.3 Fue posible determinar y evaluar la concentración de nonilfenolpolietoxilato de sodio (NPEO), y nonilfenol (NP), por la técnica de cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), hallándose su promedio en 18.9 ± 0.5 mg/kg de sedimento seco.
- 10.4 Se ha establecido la existencia de la variabilidad estacional de las concentraciones de metales y surfactantes en sedimentos del lago de Petén Itzá, así como la necesidad del establecimiento de monitoreos que lleven un seguimiento periódico de las condiciones limnológicas del lago.
- 10.5 Las variaciones en las concentraciones de metales en sedimentos debidas a la actividad antropogénica respecto a la ocurrencia natural es proporcional a la diferencia promedio en concentración entre las áreas pobladas (Sta,

Elena, Sn. Benito),y las áreas menos pobladas (Punta Nimá, Aldea Tres Naciones), para cada metal.

- 10.6 La tendencia general de los metales es a redisolverse hacia el agua durante la temporada húmeda, por lo que sus concentraciones en los sedimentos tienden a disminuir en esta época.
- 10.7 Puede inferirse que las variaciones en la concentración de metales pueden estar sujetas a la esorrentía de materiales acomplejantes como el carbono orgánico disuelto y otros minerales, desde los territorios circundantes del lago.
- 10.8 Se infiere que las variaciones en la concentración de metales puede verse influenciada por el método agrícola de la tala y roza.
- 10.9 La presencia de concentraciones elevadas de fósforo en el área de San Benito, Santa Elena y San Miguel, apuntan hacia un acelerado proceso de eutrofización, que unido al crecimiento de algas, podría a largo plazo, asolver los litorales en ésta área.
- 10.10 Los surfactantes alquilbencensulfónicos lineales (LAS), presentan una mayor abundancia del homólogo de 11 carbonos en las muestras estudiadas de sedimento, así como una concentración mayor (72.1% contra 27.9%), respecto a los surfactantes nonilfenólicos (NPEO,NP).
- 10.11 Los surfactantes alquilbencensulfónicos lineales (LAS) se hallan en promedio mayormente concentrados en el punto de muestreo correspondiente al área de San Benito.

- 10.12 Los surfactantes nonilfenólicos (NPEO,NP) se hallan en promedio mayormente concentrados en el punto de muestreo correspondiente al área de Santa Elena.
- 10.13 Los surfactantes totales estudiados se hallan mayormente concentrados en el punto de muestreo correspondiente al área de Santa Elena.
- 10.14 Los metales pesados tienen comportamientos diversos, y los puntos de mayor concentración corresponden a Puente a Secpuy (Zn, Fe), San Andrés (Cu, Cr, Cd), Santa Elena (Pb) y Río Ixlú (Mn).

11. RECOMENDACIONES

- 11.1 Ejercer un mayor control sobre las actividades de tala y roza, brindando alternativas de desarrollo agrícola a la región, ya que la escorrentía de materiales orgánicos y carbono pueden afectar la redisolución del fósforo y los metales pesados, constituyendo ambos un riesgo a la salud y la biodiversidad del lago de Petén Itzá.

- 11.2 Ejercer un mayor control sobre las actividades de lavado de ropa en la orilla del lago, llevando agua potable, sistemas de alcantarillado, fosas sépticas y plantas de tratamiento a las comunidades, evitando de este modo no solo los efectos nocivos de los surfactantes sobre la fauna y microfauna, sino además, su consumo inadvertido por parte de las comunidades al utilizar el agua del lago como si fuese agua potable.

- 11.3 Realizar un programa prolongado y rutinario de monitoreos de las condiciones del lago, incluyendo análisis de carbono orgánico total al agua del lago y a sus sedimentos, para detectar variaciones bruscas de las condiciones que pudieran ser debidas a la actividad humana, como un sistema de alerta temprana para salvaguardar la integridad biogeológica de la cuenca del lago de Petén Itzá.

12. REFERENCIAS

- 1.) The History of Laguna Petenxil, a Small Lake in Northern Guatemala. Ursula M. Cowgill & G. Evelyn Hutchinson. Memoirs of the Connecticut Academy of Arts & Sciences. Volume 17. New Haven, Connecticut, U.S.A., 1966.
- 2.) Groundwater Hydrology. 2nd Edition. David Keith Todd. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A., 1980.
- 3.) Análisis of Solids in Natural Waters. Thomas R. Crompton. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 1996.
- 4.) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Mary Ann Franson (Editor). 20th Edition. U.S.A. 1998.
- 5.) Reconocimiento Hidrogeológico de la Cuenca del Lago Petén Itzá. Sección de Aguas Subterráneas. Departamento de Recursos Hidráulicos. Instituto Nacional de Sismología, Vulcanología, Meteorología e Hidrología (INSIVUMEH). Guatemala, junio de 1985.
- 6.) Limnología del Lago Petén Itzá, Guatemala. Manuel Basterrechea Díaz. Revista de Biología Tropical. Año 36, volumen 1. Pags. : 123-127. 1988.
- 7.) Heavy Metals. Problems and Solutions. W. Salomons, U. Förstner, P. Mader. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 1995.
- 8.) A Treatise on Limnology. G. Evelyn Hutchinson. Volume I, part 2 – Chemistry. John Wiley & Sons Inc. U.S.A. 1975.
- 9.) Analytical Methods for Flame Spectroscopy. Varian Techtron Pty. Ltd. Springvale, Australia, 1970.
- 10.) Análisis Instrumental. Cuarta Edición. Douglas A. Skoog & James J. Leary. McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A. Madrid, España, 1994.
- 11.) Occurrence and Fate of Linear and Branched Alkylbenzenesulfonates and their Metabolites in Surface Waters in the Philippines. Peter Eichhorn, Maxima E. Flavier, Maria L. Paje, Thomas P. Knepper. The Science of the Total Environment. Elsevier Science B.V. Pages 75-85. #269. 2001.

- 12.) Química Orgánica. Morrison & Boyd. Quinta Edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Pag. 1248-1249. E.U.A. 1992.
- 13.) Spectrometric Identification of Organic Compounds. Silverstein & Bassler. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1967.
- 14.) Determination of Organic Compounds, Methods and Procedures. Chemical Analysis. Vol. 32. Frederick T. Weiss. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1970.
- 15.) Determination of Organic Substances in Water. Volume 1. T.R. Crompton. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. 1985.
- 16.) Supelco, Productos Cromatográficos para Análisis y Purificación. Catálogo 1998. Páginas 330-331. Supelco Internacional. USA, 1998.
- 17.) Fate of Alkylbenzenesulfonates and Dialkyltetralinsulfonates in Sewage-Contaminated Groundwater. J. A. Field, L. B. Barber, E.M. Thurman, B.L. Moore, D.L. Lawrence & D.A. Peake. Environmental Science Technology, Vol. 26, No. 6, 1992.
- 18.) Monitoring Aromatic Surfactants and Their Biodegradation Intermediates in Raw and Treated Sewages by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography. Antonio Di Corcia & Roberto Samperi. Environmental Science Technology, Vol. 28, No. 5, 1994.
- 19.) Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in Sewage Sludge by High-Resolution Gas Chromatography / Mass Spectrometry. James McEvoy & Walter Giger. Environmental Science Technology, Vol. 20, No. 4, 1986.
- 20.) Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils. L. Comellas, J.L. Portillo and M.T. Vaquero. Journal of Chromatography A. 657 (1993) 25-31. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- 21.) Biogeoquímica, Un análisis del cambio global. William H. Schlesinger. Editorial Ariel S.A. Páginas 221-255. Barcelona, España. 2000.

- 22.) Valor económico del lago Petén Itzá, problemas y oportunidades. Edgar Pape Yalibat. FLACSO. Guatemala. 2002.

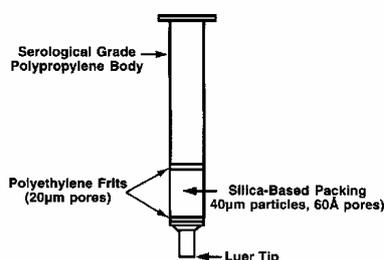
13. ANEXOS

13.1 Metodología de Extracción en Fase Sólida (SPE)

13.1.1 Beneficios de SPE

La extracción de fase sólida (SPE) es una alternativa más cómoda, barata, y rápida que la extracción líquido/líquido, el método usado tradicionalmente para limpiar y concentrar muestras analíticas. Además, los métodos SPE reducen significativamente el volumen de solventes orgánicos clorados y no clorados, comúnmente necesarios para la preparación de muestras. Existen en el mercado una gran variedad de rellenos a base de sílice y otros materiales adsorbentes para SPE, con el fin de ofrecer el máximo de opciones para el manejo de cualquier sistema de matriz/analito. (16)

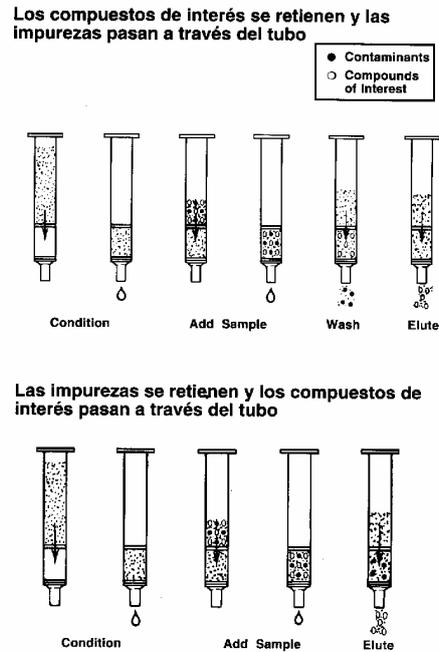
Tubo SPE con relleno a base de sílice



13.1.2 Como usar SPE

SPE puede usarse de dos maneras en la preparación de muestras. En la primera, los analitos de interés se retienen en el material de relleno, y la muestra con la mayoría de los contaminantes, pasan por el relleno sin ser retenidos. Los contaminantes retenidos en el relleno con los analitos de interés son eliminados selectivamente mientras que los analitos de interés son eluidos con un pequeño volumen del solvente apropiado. La muestra limpia y concentrada queda lista para análisis con CG, HPLC, u otras técnicas convencionales.

En la segunda manera, la muestra se coloca en el tubo SPE los analitos de interés se recogen al pasar por el adsorbente, sin ser retenidos. Los contaminantes se quedan en el relleno pueden ser desechados junto con el tubo. (16)



13.1.3 Teoría y práctica

Los mecanismos de interacción de la matriz, los analitos y los rellenos son similares a los usados en cromatografía líquida.

13.1.3.1 Forma de adsorción:

No requiere fase ligada, pero depende de los grupos funcionales presentes en el material adsorbente. Generalmente, esta forma de adsorción ocurre bajo condición de fase normal.

13.1.3.2 Forma de partición en fase ligada:

La superficie del adsorbente ha sido modificada con funcionalidades químicas ligadas adicionales, las cuales son la base de las interacciones. Otra forma de interacción,

también es posible porque un número limitado de sitios de interacción secundarios no ligados quedan en el adsorbente. Esta forma de interacción se presenta bajo condiciones siguientes:

a. Fase normal: Una fase estacionaria polar y una matriz no polar retienen analitos polares y permiten analitos no polares pasar a través del tubo.

b. Fase inversa: Una fase estacionaria no polar y una matriz polar retienen analitos no polares y permiten que analitos polares pasen a través del tubo.

c. Apareo de iones: Una fase estacionaria no polar y una matriz polar que contiene analitos ionizados, con un contraión añadido a la solución de muestra, permite la retención de analitos (ahora neutrales), mediante un mecanismo de fase inversa.

d. Intercambio de iones: La superficie adsorbente ha sido modificada con funcionalidades ionizables. Al usar un sistema de fase normal o inversa, los analitos con cargas opuestas a del relleno son retenidos en el tubo. Solventes o soluciones orgánicas que contienen contraiones de mayor fuerza iónica son usados para eluir los analitos de interés del tubo. Las funcionalidades son: Cambiadores de aniones fuertes y débiles y ; cambiadores de cationes fuertes y débiles. (16)

13.1.3.3 Limpie su muestra en 5 pasos

13.1.3.3.1 Seleccione el tubo SPE apropiado:

El uso de un tubo Supelclean de 1 ml, 3 ml, o 6 ml depende de los siguientes factores: (a) Volumen de la muestra. (b) Grado de contaminación. (c) Complejidad de la matriz. (d) Cantidad de compuestos de interés. (e) Fuerza del solvente de la matriz de la muestra. (f) Fuerza de interacción entre el adsorbente/analito.

Use un tubo Supelclean de 1 ml si el volumen de la muestra es menos de 1 ml; un tubo de 3 ml si el volumen es de 1 ml a 250mL (y la rapidez de extracción no es crítica); y un tubo de 6 ml para extracción más rápida de muestras de más de 1 ml. Al aumentar la

complejidad de la muestra, quizás se necesite un tubo con más relleno (ej.: un tubo de 3 ml en vez de 1 ml), sin importar el volumen de la muestra. Pueden utilizarse del mismo kit, recipientes para muestra, tubos de filtración de muestra, y adaptadores (para conectar estos tubos a los tubos SPE).

13.1.3.3.2 Acondicionamiento el tubo SPE:

Acondicione el tubo SPE para activar el relleno antes de la extracción. El solvente acondicionador depende del relleno del tubo y de la aplicación.

Para evitar que el relleno SPE se seque entre su acondicionamiento y la extracción, deje 1 mm del solvente acondicionador usado sobre la frita del tubo. Si la muestra ha de introducirse desde un recipiente o tubo de filtración, añada 0.5 ml más de solución acondicionadora a un tubo SPE de 1 ml, 2 ml de solución a un tubo de 3 ml, o 4 ml de solución a un tubo de 6 ml. Si el relleno se seca antes de añadir la muestra, repita el proceso de acondicionamiento. Enjuague las sales del buffer del tubo con agua, antes de reintroducir solventes orgánicos. De ser necesario conecte el recipiente, usando un adaptador.

13.1.3.3.3 Añada la muestra:

Vierta con precisión la muestra al tubo o recipiente, usando una pipeta volumétrica o micropipeta. El volumen total de la muestra puede variar desde microlitros hasta litros. Al extraer volúmenes excesivos de soluciones acuosas, los rellenos de fase inversa gradualmente pierden la capa de solvente adquirida mediante el acondicionamiento, lo cual reduce la eficiencia de la extracción y la recuperación de la muestra. Para máxima capacidad de extracción, el volumen de la muestra no debe exceder los 250 ml para aplicaciones de fase inversa en las cuales se extraen soluciones acuosas. Para favorecer la retención de los compuestos deseados en el relleno, y la elución o precipitación de los compuestos no deseados, ajuste a discreción el pH, la concentración de sal, y/o el contenido de solvente orgánico en la solución de muestra. Para evitar tapan las fritas de la columna, filtre o centrifugue las muestras antes de la mejor, siempre y cuando el tiempo no sea un factor importante.

13.1.3.3.4 Lave el relleno:

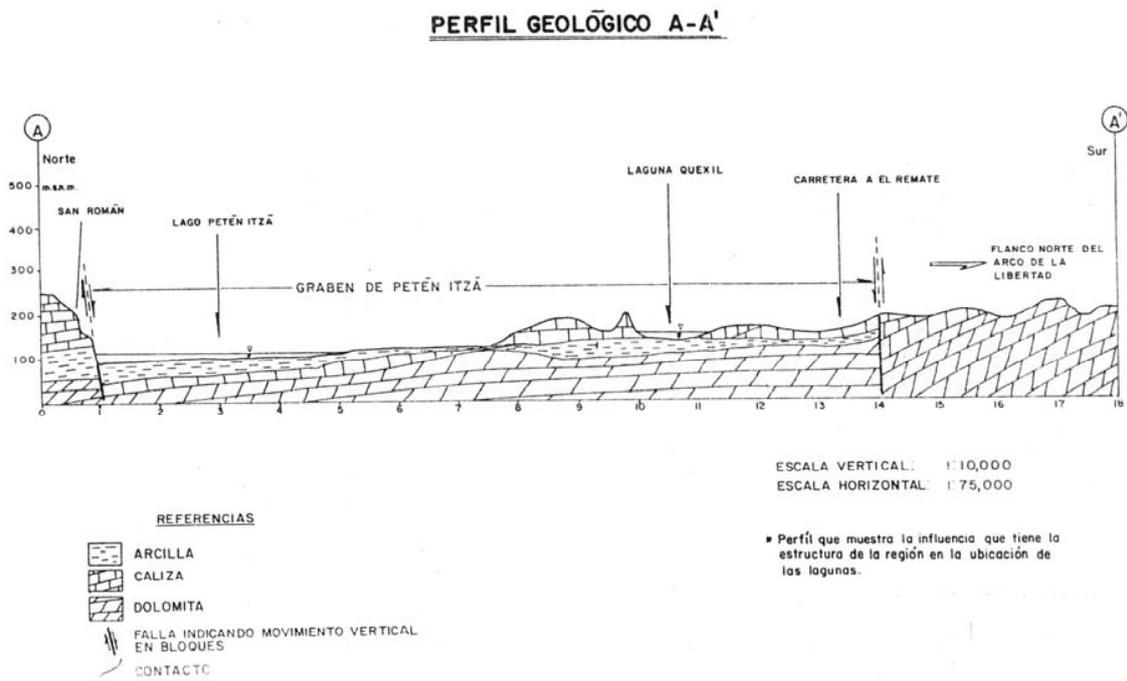
Si compuestos de interés son retenidos en el relleno, elimine materiales no deseados y no retenidos con la misma solución en que la muestra fue disuelta (u otra solución que no elimine los compuestos deseados). Generalmente, no se necesita más de un volumen de tubo de solución de lavado. Para eliminar materiales no deseados retenidos débilmente, lave el relleno con soluciones más fuertes que la matriz de la muestra, pero menos fuertes de lo necesario para eliminar los compuestos de interés. Una solución ordinaria puede contener menos solvente orgánico o sal inorgánica que el eluyente final. También se puede ajustar a un pH diferente. Solventes puros o mezclas de solventes que difieran suficientemente en polaridad con respecto al eluyente final también son útiles como soluciones de lavado. Si usa un procedimiento en el cual compuestos de interés no son retenidos por el relleno, use el equivalente a un volumen de un tubo del solvente de la muestra para eliminar material residual deseado del tubo. El lavado sirve también como el paso de elución para completar el procedimiento de extracción.

13.1.3.3.5 Eluya compuestos de interés:

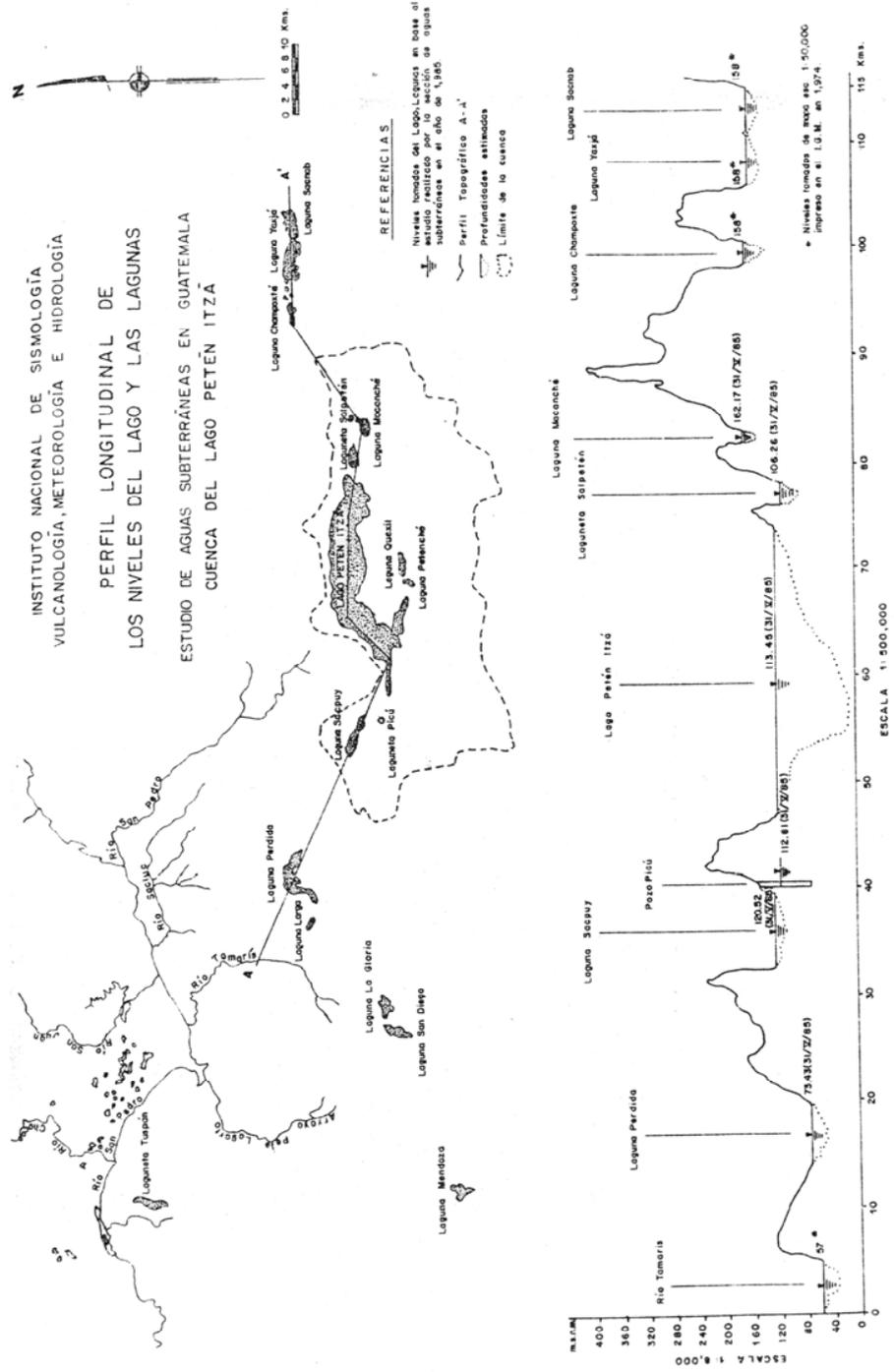
Enjuague el relleno con un pequeño volumen (de 200 μm a 2 ml, según el tamaño), de una solución que desprenda los compuestos de interés, pero que deje atrás cualquier impureza no eliminada en el paso de lavado. El eluyente es recolectado y preparado como sea necesario.

Dos alícuotas pequeñas generalmente eluyen compuestos de interés más eficientemente que una alícuota grande. La recuperación de analitos es mejor cuando cada alícuota permanece en contacto con el relleno de 20 segundos a 1 minuto. (16)

13.2 Perfil Geológico A-A' (norte-sur), del Lago de Petén Itzá



b. Mapa Hidrogeológico Regional

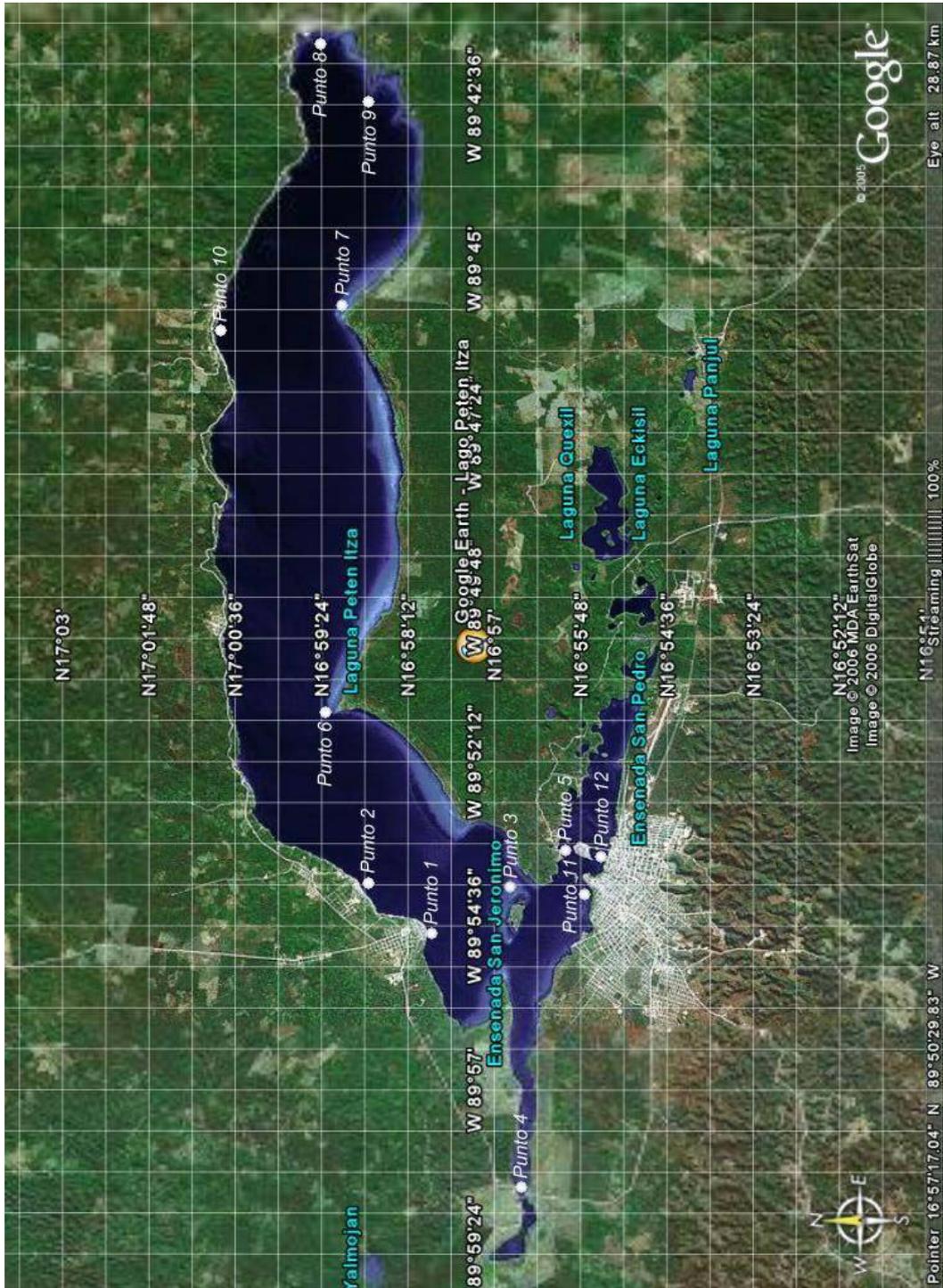


13.3 Ubicación de los Puntos de Muestreo

13.3.1 Tabla de Coordenadas:

- Punto 1: San Andrés: N: 16°57.741'; O: 89°54.788'.
- Punto 2: Nuevo San José: N: 16°58.928'; O: 89°53.909'.
- Punto 3: Lepet: N: 16°56.865'; O: 89°54.142'.
- Punto 4: Puente a Secpuy: N: 16°56.644; O: 89°58.503'.
- Punto 5: San Miguel: N: 16°56.079'.; O: 89°53.497'.
- Punto 6: Punta Nimá: N: 16°59.160'; O: 89°51.044'.
- Punto 7: Aldea Tres Naciones: N: 16°59.181'; O: 89°45.710'.
- Punto 8: El Remate: N: 16°59.158'; O: 89°41.595'.
- Punto 9: Río Ixlú: N: 16°58.715'; O: 89°42.369'.
- Punto 10: Jobompiche: N: 17°00.755'; O: 89°45.457'.
- Punto 11: San Benito: N: 16°55.742'; O: 89°54.057'.
- Punto 12: Santa Elena: N: 16°55.502'; O: 89°53.567'.

13.3.2 Mapa de Ubicaciones:



13.4 Metodología de Análisis para LAS

Journal of Chromatography A, 657 (1993) 25-31
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

CHROM. 25 310

Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils[☆]

L. Comellas*, J.L. Portillo and M.T. Vaquero

Secció de Cromatografia, C.E.T.S. Institut Químic de Sarrià (Universitat Ramon Llull), Institut Químic de Sarrià s/n, 08017 Barcelona (Spain)

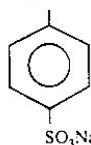
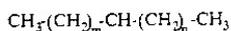
(First received December 10th, 1992; revised manuscript received May 12th, 1993)

ABSTRACT

A procedure for determining linear alkylbenzenesulphonates (LASs) in sewage sludge and amended soils has been developed. Extraction by sample treatment with 0.5 M potassium hydroxide in methanol and reflux was compared with a previously described extraction procedure in Soxhlet with methanol and solid sodium hydroxide in the sample. Repeatability results were similar with savings in extraction time, solvents and evaporation time. A clean-up method involving a C₁₈ cartridge has been developed. Analytes were quantified by a reversed-phase HPLC method with UV and fluorescence detectors. Recoveries obtained were higher than 84%. The standing procedure was applied to high doses of sewage sludge-amended soils (15%) with increasing quantities of added LASs. Degradation data for a 116-day period are presented.

INTRODUCTION

Linear alkylbenzenesulphonates (LASs) are the major surfactants currently used. Commercial LASs are complex mixtures of homologues of C₁₀-C₁₃ chain-lengths compounds and phenyl positional isomers, except those isomers with the aromatic ring bonded to the two terminal methyl groups. Their formula is presented in Fig. 1.



$$\begin{aligned} m+n &= 7-10 \\ m,n &= 0-10 \end{aligned}$$

Fig. 1. Structural formula of LASs.

* Corresponding author.

[☆] Presented at the 21st Scientific Meeting of the Spanish Group of Chromatography and Related Techniques, Granada, October 21-23, 1992.

As LASs are extensively used as household laundry detergents, their direct disposal results in high concentrations in waste water, about 5-20 mg/l [1,2]. Sewage treatment plants break down LASs only partly; some of them remain in effluent and other fraction is adsorbed in sewage solids, in which LASs are major synthetic compounds in quantities between 2 and 5 g/kg [3-5]. Through waterways and sewage sludge disposal LASs are discharged into the environment.

The potential fertility of sewage sludge is well known, and in order to avoid health and environmental hazards guidelines [6] have been developed regarding its heavy metal content for agricultural land utilization. Our research team has been studying the possibility of exploiting greater sludge quantities in limy soil [7-9], including a laboratory study that takes into account degradation or accumulation of sewage sludge organic pollutants in soils, including LASs.

An experiment involving limy soils amended

with high doses of sewage sludge (15%) and increasing quantities of added LASs has been designed. The aim was to evaluate the effects of high surfactant concentrations on the degradation of LASs. This required an analytical procedure to analyse LASs in sewage sludge and amended soils.

Although there is a well-established analytical method to determine LASs in water samples [1,2], a variety of procedures have been used to analyse them in solid samples: methanol reflux and anionic exchange and C_{18} cartridge clean-up [2]; methanol Soxhlet extraction and anionic exchange and C_{18} cartridge clean-up [5]; and methanol in Soxhlet with solid sodium hydroxide in the sample (20%, w/w) [10]. Each procedure uses an HPLC separation for the final analysis.

We have previously tested the existing methods of analysing LASs in sewage sludge and amended soils. Soxhlet extraction with methanol and sodium hydroxide gave the best results. We attribute this to the ability of basic medium to prevent LAS sorption on sewage sludge lipid organic matter. Based on our previous experience in lipid analysis of sewage sludge, we tested a direct basic treatment with potassium hydroxide in methanol under reflux.

This report compares both methods, extraction through sample treatment with methanolic 0.5 M potassium hydroxide under reflux and methanol Soxhlet extraction with sodium hydroxide in the sample, with a C_{18} cartridge clean-up in both cases. Analyses were completed with a reversed-phase HPLC method with UV and fluorescence detection.

EXPERIMENTAL

Reagents and materials

Acetonitrile and methanol were of HPLC grade and were supplied by Merck (Darmstadt, Germany). Milli-Q water was obtained with a Millipore system from Waters (Milford, MA, USA). HCl (0.1 M) was prepared from concentrated hydrochloric acid from Panreac (Barcelona, Spain). Potassium hydroxide and sodium perchlorate analytical grade were obtained from Merck. Sep-Pak C_{18} cartridges were supplied by Waters. A commercial mixture of linear

alkylbenzenesulphonic acids with C_{10} - C_{12} chain lengths was used as received from K.A.O. (Barcelona, Spain): 50, 100, 500 and 1000 $\mu\text{g/ml}$ standard solutions were made in methanol.

Instruments

An analytical LiChrospher 100 RP-18, 125 \times 4 mm, 5- μm column and a LiChroCART 4-4, 100 RP-18, 5- μm precolumn, both from Merck, were used. The chromatography system consisted of a Waters 600E pump with a Rheodyne (Cotati, CA, USA) sample 20- μl loop injector. A Model 991 photodiode-array detector ($\lambda = 225 \text{ nm}$) with integration software from Waters, a Model 470 fluorescence detector ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 225/295 \text{ nm}$) from Waters and a Model D-2000 integrator from Hitachi (Tokyo, Japan) were also used.

Chromatography conditions

Acetonitrile and acetonitrile-water (25:75) containing 0.1 M NaClO_4 were used as gradient eluents with a 1 ml/min flow-rate. After 1 min of 15% acetonitrile, a linear gradient elution was applied for 19 min leading to 40% acetonitrile, followed by a 2-min isocratic elution and a 3-min linear gradient elution to 70% acetonitrile, which was maintained for 10 min.

Procedure

About 0.5 g of sewage sludge or 2 g of amended soil were treated with 50 ml of 0.5 M potassium hydroxide in methanol under reflux for 4 h. The extract was vacuum evaporated to 1 ml on a 35°C bath and dried under a gentle stream of nitrogen on a 70°C bath. About 10 ml of methanol-water (30:70) were added and the pH adjusted to 1.0 with concentrated hydrochloric acid. The sample was sonicated for at least 1 min, to dissolve potassium chloride. A C_{18} cartridge was rinsed with 2 ml of methanol and 3 ml of 0.1 M HCl before use. The entire sonicated solution was percolated through the octadecylsilica cartridge. The column was washed with 2 ml of 0.1 M HCl. LASs were eluted with exactly 10 ml of methanol. The methanol eluate could be injected directly into the HPLC system. LAS concentration could be quantified by measuring peak heights and comparing them with external standards.

TABLE I
SPIKED AND TOTAL AMOUNT OF LASs IN SEWAGE
SLUDGE (15%)-AMENDED SOIL EXPERIMENTS

Experiment	LAS spiked amount (g/kg)	LAS total amount (g/kg)
COA	0.00	1.87
COB	0.00	1.87
LAS 1A	3.59	5.46
LAS 1B	3.59	5.46
LAS 10A	18.00	19.87
LAS 10B	18.00	19.87

*Experiment design to assess LAS degradation in
sewage sludge-amended soils*

Anaerobically digested sewage sludge came from Dargisa, a sewage aerobic treatment plant in Girona (Spain). Sludge was air-dried and ground to less than 0.4 mm before analysis or soil addition. Limy soil from Bellaterra (Vallés Occidental, Spain) was ground and sieved to less than 2 mm.

High doses of sewage sludge (15%)-amended soil were prepared in 6-kg polyethylene containers. LASs were added to sludge in the form of sodium linear alkylbenzenesulphonate and homogenized by grinding. Three experiments were performed in duplicate: the first used sewage sludge-amended soil with no added LASs (COA, COB), the second amended soil to which LASs were added to three times the normal concentration (LAS 1A, LAS 1B) and the third used amended soil to which LASs were added to ten times the normal concentration (LAS 10A, LAS 10B). The added and total amounts of LASs used in the experiments are reported in Table I.

Experimental soils were watered to maintain 20% humidity. Homogeneous samples were guaranteed by sampling and mixing throughout the container depth. The samples were preserved by the addition of 1% (w/w) formaldehyde and stored in the dark at +4°C. They were also dried at 70°C for 12 h before analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

High-performance chromatography

An eluent gradient was developed to separate

LAS homologues and the greater part of their isomers. Individual LASs were quantified by comparing their peak heights with those of an external standard injected daily. UV detection ($\lambda = 225$ nm) provides a linear response between 20 and 2000 $\mu\text{g/ml}$ and a detection limit of 20 $\mu\text{g/ml}$. Fluorescence detection (225/295 nm) reduces the detection limit to 16 ng/ml.

Procedure

Basic methanol treatment of samples improves LAS extraction because LAS sorption on lipid organic matter decreases. Soxhlet extraction with solid sodium hydroxide provides these conditions only in first cycles. When the sample is submitted to a continuous basic methanolic treatment, lipids are saponified, scission of the lipid organic fraction of sewage sludge occurs and interactions between organic matter and mineral matrix are abolished. Therefore, associations between surfactants and lipid and mineral sludge fractions are reduced and extraction is made easier.

The strong basic medium after saponification or the subsequent increase in salt content that a neutralization would represent makes direct injection of the extract on HPLC impossible. Therefore, it is advisable to perform a C_{18} microcolumn cleaning to obtain LAS elution in a clear methanol solution. This purification allows the elimination of polar compounds and inorganic salts simultaneously.

Direct methanolic extract clean-up is not possible, because LASs are too soluble in methanol and would not interact with the C_{18} phase in the microcolumn. However, addition of water to the methanolic solution to be cleaned improves the affinity of LASs for the stationary phase. Cartridge behaviour has been studied as a function of methanol–water proportion in the solution to be cleaned. LAS standards (100 $\mu\text{g/ml}$) were prepared with methanol contents between 0 and 70% (v/v). The pH of standards was adjusted to 1.0 in order to protonate surfactant sulphonic group, to increase the affinity for the stationary reversed phase.

Results are reported in Fig. 2. Quantitative LAS recoveries were obtained with methanol contents of 0–30%. However, 30% methanol in water must be used when applying purification to sewage sludge extract, as only 30% methanol

—————

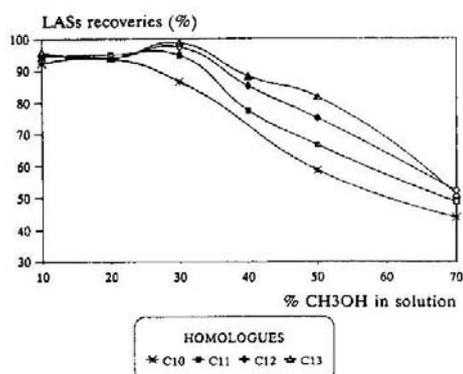


Fig. 2. LAS recoveries in C_{18} cartridge clean-up according to the methanol-water proportion in the solution before cleaning.

completely dissolves the sludge-extracted fraction. In lower proportions methanol would form emulsions that would envelop LASs and prevent their interaction with the stationary phase.

A sample basic treatment for 4 h is enough to extract all LASs in sewage sludge: 14.8 g of LAS per kg in four replicates [$s_{n-1} = 0.8$, relative standard deviation (R.S.D.) = 6%]. A second extraction of the same samples recovers only 0.6% of total LASs.

Table II compares the proposed procedure with the one described in literature [10] using Soxhlet extraction and solid sodium hydroxide within the sample. Each procedure with C_{18} clean-up was applied in triplicate to 2 g of sewage sludge-amended soil. The repeatability obtained is similar in both methods.

The accuracy of the procedure was measured by a standard additions analysis. Sewage sludge and sludge-amended soils (15%) were spiked

TABLE II
REPEATABILITY^a OF THE PROCEDURES APPLIED TO SEWAGE SLUDGE-AMENDED SOIL

Procedure	Mean (g of LAS per kg)	n^b	s_{n-1}^b	R.S.D. ^b
Reflux/KOH 0.5 M/ C_{18} clean-up	2.2	3	0.32	14.5
Soxhlet/solid NaOH/ C_{18} clean-up	2.7	3	0.30	10.9

^a Repeatability, in 1 day.

^b n = Repetitions; s_{n-1} = $n - 1$ standard deviation; R.S.D. = relative standard deviation (%).

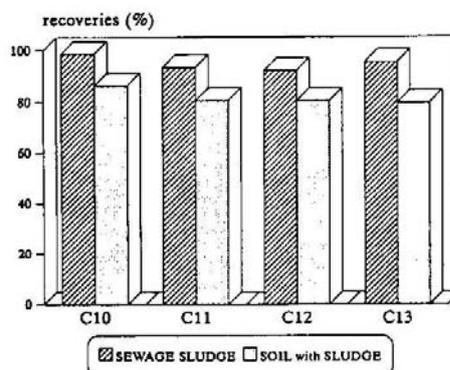


Fig. 3. Recoveries of various homologues in sewage sludge and amended soils.

with increasing quantities of LASs (0, 15, 30 and 45 g of LAS per kg of sewage sludge) in order to ensure medium recoveries in samples with different LAS concentrations. The recoveries obtained were 94% and 81% for sewage sludge and for amended soils, respectively. There is no difference between LAS homologues in extraction as similar recoveries were obtained for them all (Fig. 3).

Finally, the results of the proposed method are consistent with those obtained by a previous method [10]. This new procedure reduces solvent use and analysis time. Only 4 h are needed in comparison with the 7 h required for the procedure described in literature.

LAS degradation results

LAS degradation in sewage sludge-amended soils over a 116-day period was studied. The degradation of LASs varied depending on the

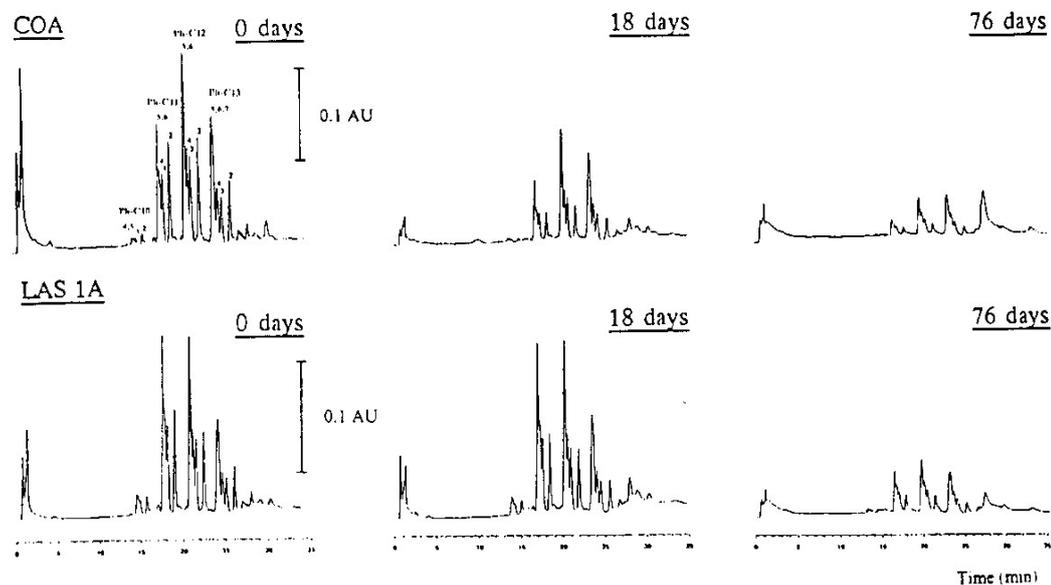


Fig. 4. Chromatograms of LASs in COA and LAS 1A samples after 0, 8 and 16 days of degradation. Peaks: Ph-C₁₀, Ph-C₁₁, Ph-C₁₂ and Ph-C₁₃ are groups of LAS homologues; the numbers above each peak show the phenyl position on the alkyl chain for every isomer.

amount added, as shown in the chromatograms in Fig. 4. In soils with no added LASs (COA) degradation was 50% in 18 days, whereas no degradation occurred in soils spiked with three times the normal concentration of LASs (LAS 1A). However, after 76 days both soil types exhibited low surfactant levels, only about 15% of the initial concentration. Quantitative results were subjected to statistical treatment to produce an evolution curve. Moreover, there was a variation in homologue and isomer distribution during degradation. Homologues with small number of carbon atoms and external phenyl positional isomers appeared to be more degraded. These results will be reported in the near future.

Results treatment

A period of time with no LAS variation was observed in every experiment when mathematically evaluated. It was named accommodation time (t_0). There is no statistical difference between the initial points as they do not fit any curve. They only reflect method deviation. This

means that there is no immediate degradation of LASs. An initial period of time without LAS degradation is reported to be usual when organic compounds are submitted to microbial breakdown [11].

In order to study LAS degradation times, the curve that provides the minor error was adjusted to experimental points with degradation. Every experiment seemed to follow:

$$C_t = e^a \cdot t^{-b}$$

$$\text{for } t > t_0$$

where C_t is the concentration of LAS (g of LAS per kg of sewage sludge-amended soil) and t the time (days) elapsed from the beginning of the experiment as the only parameter. Fig. 5 presents adjusted curves and experimental data. Relative errors were generally less than 1% (Table III).

Table IV reports degradation parameters of spiked experiments: accommodation time (t_0), half-life time to 50% degradation ($t_{1/2}$) and apparent time to 95% degradation ($t_{0.05}$).

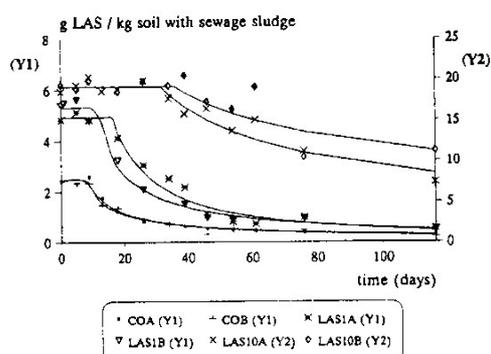


Fig. 5. Variation in LAS concentration in sewage sludge amended soil for every experiment (COA, COB, LAS 1A and LAS 1B on axis Y1. LAS 10A and LAS 10B on axis Y2) versus the time elapsed from the start of the experiment. Points correspond to experimental values and curves have been mathematically adjusted.

In degradation:

(1) Accommodation time until surfactant degradation begins (t_0) increases with initial LAS concentration in sewage sludge.

(2) Half-life time to 50% degradation of surfactants ($t_{1/2}$), increases with LAS quantities in sludge.

(3) Apparent degradation time until 5% LAS

TABLE IV

EVOLUTION PARAMETERS IN LASs EVOLUTION EXPERIMENTS

Experiment	t_0 (days) ^a	$t_{1/2}$ (days) ^b	$t_{0.05}$ (days) ^c
COA	7	18	335
COB	8	19	292
LAS 1A	16	29	196
LAS 1B	10	20	225
LAS 10A	31	94	3665
LAS 10B	35	162	24 698

^a t_0 = Accommodation time.

^b $t_{1/2}$ = Half-life time.

^c $t_{0.05}$ = Apparent degradation time.

remains ($t_{0.05}$) is greater for experiments with higher surfactant concentrations.

CONCLUSIONS

The procedure described appears to be suitable for the study of LAS degradation in sewage sludge-amended soils. LAS degradation can be predicted when amending soil. The higher the LAS concentration in sewage sludge, the lower the LAS biodegradation rate in amended soil.

TABLE III
CURVES ADJUSTED TO LAS DEGRADATION EXPERIMENTS

Experiment	$C_t = e^a \cdot t^{-b}$		Average error	
	a	b	ϵ_A^a (g of LAS per kg)	e_r (%) ^b
COA	2.4388	0.781538	0.049	6.9
COB	2.66719	0.842782	0.059	8.0
LAS 1A	4.92125	1.197900	0.290	21.0
LAS 1B	3.82776	0.950372	0.137	10.9
LAS 10A	5.12006	0.629331	1.047	7.6
LAS 10B	4.59151	0.458242	1.602	9.9

^a C_t = LAS concentration (g of LASs per kg of sewage sludge-amended soil); t = time from experiment start (days).

^a ϵ_A = Absolute error.

^b e_r = Relative error.

However, complete LAS elimination is always predictable.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the CICYT in Spain for financial support (Project No. NAT91-0340) and M.T.V. gratefully acknowledges the support of the CIRIT, Generalitat de Catalunya.

REFERENCES

- 1 D. Prats, F. Ruiz, B. Vázquez and D. Zarso, *Jorn. Com. Deterg.*, 22 (1991) 479.
- 2 J.L. Berna, A. Moreno and J. Ferrer, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50 (1991) 387.
- 3 E. Matthijs and H. De Henau, *Tenside Deterg.*, 24 (1987) 193.
- 4 W. Giger, A.C. Alder, P.H. Brunner, A. Marcomini and H. Siegrist, *Tenside Deterg.*, 26 (1989) 95.
- 5 M.S. Holt, E. Matthijs and J. Waters, *Wat. Res.*, 23 (1989) 749.
- 6 *Official Journal of the European Community L181/6-L181/12 (86/278/EEC)*, European Commission, Brussels, Barcelona, 1986.
- 7 M. Pujolà, *Quaderns Agraris ICEA*, 6 (1985) 97.
- 8 J.M. Alcañiz, M. Jorba, R. Josa, A. Solé and R. Vallejo, *Guia Provisional per a la Restauració de Sòls de Pedreres de Roca Calcària*, Edició interna Dpt. Política Territorial i Obres Públiques, Generalitat de Catalunya, July 12th, 1989, p. 46.
- 9 J. Ll. Lliberia, S. Borrós, L. Comellas and J.M. Alcañiz, *Afinidad*, 49 (1992) 227.
- 10 A. Marcomini and W. Giger, *Tenside Deterg.*, 25 (1988) 4.
- 11 R.D. Swisher, *Surfactant Biodegradation*, Marcel Dekker, New York, 1987.

Br. Julio Roberto Juárez Pernillo
Tesisista

Lic. Bessie Evelyn Oliva
Asesora

Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto
Director de la Escuela de Química

M.Sc. Gerardo Arroyo Catalán
Decano de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia