



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

21
Zej

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

“DETERMINACION DE LA CONCENTRACION
DE CROMO EN VEGETALES DEBIDO A LA
OPERACION DE UNA FABRICA DE
CROMATOS EN LEON, GTO.”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
VICTOR AMADO CERON PAZ

MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profra. Maria Antonia Dosal Gomez

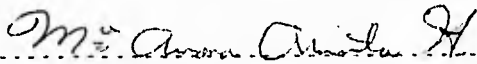
VOCAL: Profra. Maria Aurora Armienta Hernández

SECRETARIO: Profra. Maria del Carmen Sanson Ortega

1º SUPLENTE: Profr. Francisco Hernández Luis

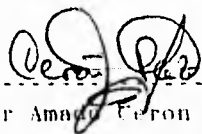
2º SUPLENTE: Profra. Maria Adelina Jimenez Arellanez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorio de Química Analítica
del Instituto de Geofísica, UNAM.



Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández

Asesor del tema



Victor Amador Ferron Paz
Sustentante

I N D I C E

Resumen.....	1
 I.- I N T R O D U C C I O N	
I.1.- Antecedentes.....	3
I.2.- Objetivos.....	6
 II.- V E G E T A C I O N	
II.1.- Medio ambiente.....	7
II.2.- Suelos.....	10
II.3.- Metales en vegetación.....	12
II.3.1.- Transporte en vegetación.....	15
II.4.- Vegetación, medida del medio ambiente.....	16
 III.- C R O M O Y T O X I C I D A D	
III.1.- Propiedades químicas.....	17
III.1.1.- Cromo en suelo.....	20
III.1.2.- Cromo en plantas.....	22
III.2.- Efectos toxicos en plantas.....	24
III.3.- Límites en plantas.....	27

IV.- METODOS DE ANALISIS

IV.1.- Destrucción por vía seca.....	30
IV.2.- Destrucción por vía húmeda.....	31
IV.3.- Espectrofotometría visible y ultravioleta.....	33
IV.3.1.- Determinaciones absorciométricas.....	33
IV.4.- Técnicas de muestreo.....	36

V.- PARTE EXPERIMENTAL

V.1.- Zona de muestreo.....	40
V.1.1.- Cromo en el suelo del área local.....	43
V.2.- Metodología de análisis.....	46
V.2.1.- Preparación de la muestra.....	47
V.2.2.- Determinación cuantitativa.....	50
V.2.3.- Equipo y material utilizado.....	52
V.3.- Gráficas y resultados.....	54
V.4.- Discusion de resultados.....	58

VI.- CONCLUSIONES61

VII.- BIBLIOGRAFIA69

RESUMEN

Debido a la presencia de cromo hexavalente, desde la década de los setenta, en el estado de Guanajuato se han detectado problemas en la calidad del agua del sistema acuífero del valle del río Turbio (del cual dependen León, San Francisco del Rincón y Silao).

Debido a estas alteraciones se creó un proyecto de investigación (para localizar y discernir las diferentes fuentes de contaminación), coordinado por la Comisión Nacional del Agua, que encomendó el proyecto al Instituto de Geofísica de la UNAM.

Dentro de la amplia variedad de conclusiones y recomendaciones que se obtienen de este primer estudio, se señala a la empresa Química Central (ubicada al Sur-Oeste de la Cd. de León, cerca de San Francisco del Rincón) como una de las cuatro fuentes de contaminación del sistema acuífero y se plantea la necesidad de continuar un segundo estudio que evalúe el impacto ambiental (efectos de los procesos, residuos y la dispersión de éstos) en el entorno de esta empresa. El objetivo de este segundo estudio es el de valorar, y en su caso, redefinir la política anticontaminante de Química Central.

Este segundo estudio de evaluación del impacto ambiental -cuya investigación también fue encomendada al Instituto de Geofísica de la UNAM- incluye monitoreos de Cr(VI) y Cr total, tanto en el agua subterránea y los suelos, como en la orina del personal que labora en la empresa.

El presente trabajo surgio como un complemento y extensión del segundo estudio y constituye por, sus características teórico-experimentales, un primer "monitoreo" en los vegetales que se encuentran en los alrededores de la empresa. La determinación de cromo se realizo en forma general y sin considerar ninguna especie en particular. Y puede decirse que este trabajo se inscribe en el área de ecología.

Los resultados pueden aportar información de utilidad para futuras investigaciones, no sólo en la zona local estudiada sino también en muchas otras con características semejantes.

* * * * *

Respecto al escrito, se expone primero un marco teórico (Capítulos II y IV) presentando lo general, para así poder inferir en lo particular.

En el capítulo III, se presenta información química ya conocida del cromo, pero que siempre debe acompañar a este tipo de estudios.

Se presenta también la información en relación a este tema, del elemento cromo en vegetación.

1.- INTRODUCCION

1.1.- Antecedentes

El primer estudio (1990), de características hidrogeoquímicas [1] en la zona de estudio (valle del río Turbio) permitió llegar de a las siguientes conclusiones:

A) En general, se encuentra cromo en el agua subterránea de todo el valle del río Turbio. Las concentraciones son menores o iguales a las que marca la norma como máximo (0.05 mg/l), excepto en un área (menos de 5 Km²) al Sur-Oeste de la Cd. de León (relacionada con la empresa Química Central) en la que se sobrepasa dicha norma.

B) La secuencia estratigráfica local de Química Central está constituida por una alternancia de arcillas de permeabilidad variable con arenas de grano medio, a fino, en las que está ocurriendo el fenómeno de transporte de contaminantes. El espesor de las capas de arena va desde un par de centímetros a decenas de ellos.

C) Aunque el material arcilloso del acuífero posee capacidad de adsorción del Cr (VI), ésta es limitada y no llega a impedir el movimiento del cromo a través del suelo.

D) El cromo en la zona se presenta como Cr(III) y Cr(VI). El primero, es necesario para el organismo, en tanto que el segundo tiene un carácter tóxico.

E) Como fuente potencial de contaminación del acuífero por compuestos de cromo cuyas lixiviaciones pueden incorporarse al flujo subterráneo se señalan:

1) Las cenizas provenientes de las ladrilleras establecidas en el valle. En estas se utilizan para su proceso de combustión, material residual de la industria del calzado (residuos de cuero), que contiene Cr(III) y que se concentra en la ceniza Cr(VI). Esta ceniza es esparcida en las zonas de cultivo, ya que constituye un fertilizante económico. El Cr(VI) contenido en ellas al disolverse en el agua de riego, se infiltra para incorporarse posteriormente al flujo subterráneo.

2) Las aguas residuales de las tenerías que utilizan en sus procesos de curtido compuestos de cromo. Estas son vertidas al sistema de drenaje sin pasar por ningún tratamiento. Posteriormente estas aguas son canalizadas hacia lagunas para su posterior utilización en el riego de terrenos agrícolas. Contienen Cr(III), el cual requeriría de condiciones muy específicas para oxidarse y transformarse en Cr(VI).

3) Lixiviaciones provenientes de material detrítico de rocas ultramáficas del Área de San Juan de Oates, al Noreste del valle, las cuales tienen en su composición contenidos importantes de piroxenita, mineral que se encuentra asociado a la cromita, mineral de hierrocromo, $FeCr_2O_4$. Contiene Cr(III), el cual también requiere de condiciones particulares para oxidarse y pasar a Cr(VI).

4) Los depósitos superficiales de residuos sólidos, particularmente de alúmina, con alrededor de 6 % de Cr(VI) y un alto contenido de humedad (55 %), generados por la empresa Química Central, acumulados en un terreno no acondicionado y que han presentado lixiviaciones; por lo que es la principal fuente de cromo hacia el agua subterránea afectando una zona de aproximadamente 6 Km^2 (pluma contaminante). Estos residuos están actualmente siendo reprocessados para recuperar el cromo contenido y los desechos generados serán depositados en las condiciones adecuadas.

El segundo estudio (1992), que fué la investigación del impacto ambiental [2] en la zona local de Química Central, permitió llegar a las siguientes conclusiones:

1) En suelo, las concentraciones de cromo tienen su origen en la depositación de polvos acarreados por el viento procedente de distintas fases de los procesos industriales de la empresa.

2) Las concentraciones más altas en suelo de Cr total, detectadas en la periferia de la empresa fueron generadas por el acarreo aéreo de polvos con sales de cromo emitido antes de la operación de los precipitadores electrostáticos. El área de depositación está en función del diámetro medio de las partículas, la altura del punto de emisión y la dirección y velocidad del viento.

3) Tomando en cuenta el tiempo total de emisión de polvos (desde el inicio de operaciones de Química Central a la instalación de los precipitadores) las concentraciones detectadas en suelo son bajas, lo que permite suponer que las cantidades emitidas no eran tan grandes y hace sostenible la hipótesis de la absorción y/o retención por el sistema reticular de la vegetación.

4) El Cr(III) detectado en suelos no ha afectado, o por lo menos no ha sido ni cuantificado ni ha sido encontrado en ningún informe, el desarrollo de la vegetación local así como a la ganadería presente en la zona. El contenido de Cr(VI) en todos los casos, es prácticamente nulo.

5) El Cr(III) en suelos no presenta un riesgo a la salud humana, debido a que las condiciones prevalecientes dificultan su paso a Cr(VI). La zonificación del cromo en suelo pone en evidencia que el polvo depositado permanece en él y que no es posteriormente transportado por agentes erosivos como el viento o el agua.

Los resultados obtenidos en este segundo estudio, respecto a las concentraciones de cromo en suelo en la zona local de Química Central para fines de exposición (para correlacionarlos con los puntos del suelo de donde se tomaron las plantas) se citan en el capítulo V, sección V.1.1

El suelo debe de servir de sostén a las plantas, debe suministrarles agua y nutrientes minerales así como permitir la aereación de sus raíces; esto lo proporciona en los primeros metros de su superficie.

La presencia en el suelo, de ciertos contaminantes puede alterar el desarrollo normal de las plantas. Diversos estudios ([10],[13],[15], [19],[22] y [25]) han hecho evidente estos daños debido a concentraciones altas de cromo en suelo.

Sobre esta base, puede entenderse la necesidad de este estudio, por lo cual se plantean los siguientes:

1.2.- Objetivos :

- Poner a punto mejoras en las técnicas de mineralización de las muestras biológicas utilizadas.

- Crear una metodología adecuada de determinación de Cr, acorde a la capacidad, equipo y material de laboratorio donde se desarrolló dicho estudio y que sea aplicable a dichos muestreos en la zona.

- Hacer patente la necesidad de prolongar los estudios relacionados con vegetales (poco abordados) dentro del marco de contaminación ambiental por los que atraviesa actualmente la industria.

- Revisar en forma somera, la situación actual del impacto ambiental -sobre vegetales- que prevalece en la región en estudio.

- Correlacionar las concentraciones de cromo en vegetales con los contenidos de cromo en suelo, en función de la especie y órgano de cada planta.

II.-- V E G E T A C I O N

II.1.- Medio ambiente

Un medio ambiente ocupa un espacio tridimensional y se extiende a lo largo del tiempo, pero no es uniforme a través de éstos porque va a mostrar gradientes verticales y laterales en su dimensión espacial; y en su dimensión temporal, refleja los poderosos ciclos solares, y también cambios acumulativos (no cíclicos) lentos o rápidos.

Siendo así, es mejor considerar espacio y tiempo como dimensiones del medio ambiente, que como factores o componentes [8].

Un medio ambiente es un complejo de muchos factores que interactúan no sólo con los diferentes organismos, sino entre ellos mismos. Como resultado de ello, es difícil aislar una parte del medio y cambiarla sin afectar a otras partes del medio.

El medio actúa como un sistema complejo único y los efectos que otros organismos producen en el medio, generalmente se expresan y perciben por los factores físicos. Por ej. el efecto que un árbol alto y frondoso produce en un semillero que crece bajo él, se expresa principalmente como una reducción de la cantidad de luz que cae sobre los vástagos.

Los medios son dinámicos; esto es, cambian en el tiempo (cíclica o acumulativamente) y hay un flujo y reflujo de algunos componentes que entran y salen de ellos.

Entendiendo así el medio ambiente, como la suma de influencias o fuerzas externas que afectan la vida de un organismo, cada individuo tiene entonces, una historia medio ambiental particular y diferente a la de cualquier otro (8).

Por analogía con lo anterior, cada planta tiene un medio ambiente único, peculiar, y continuamente variable; pero como están fijadas en un sólo sitio, su medio ambiente cambia principalmente en el tiempo.

Por tanto, todos los organismos desempeñan dos papeles: como partes del centro vivo del sistema y como parte de su propio medio ambiente local.

El diagrama que aparece (fig. 11.1 a) muestra algunas de las complejas interacciones que tienen lugar entre las plantas y los principales componentes de su medio.

Nótese cuán indirectos pueden ser los efectos de muchos factores.

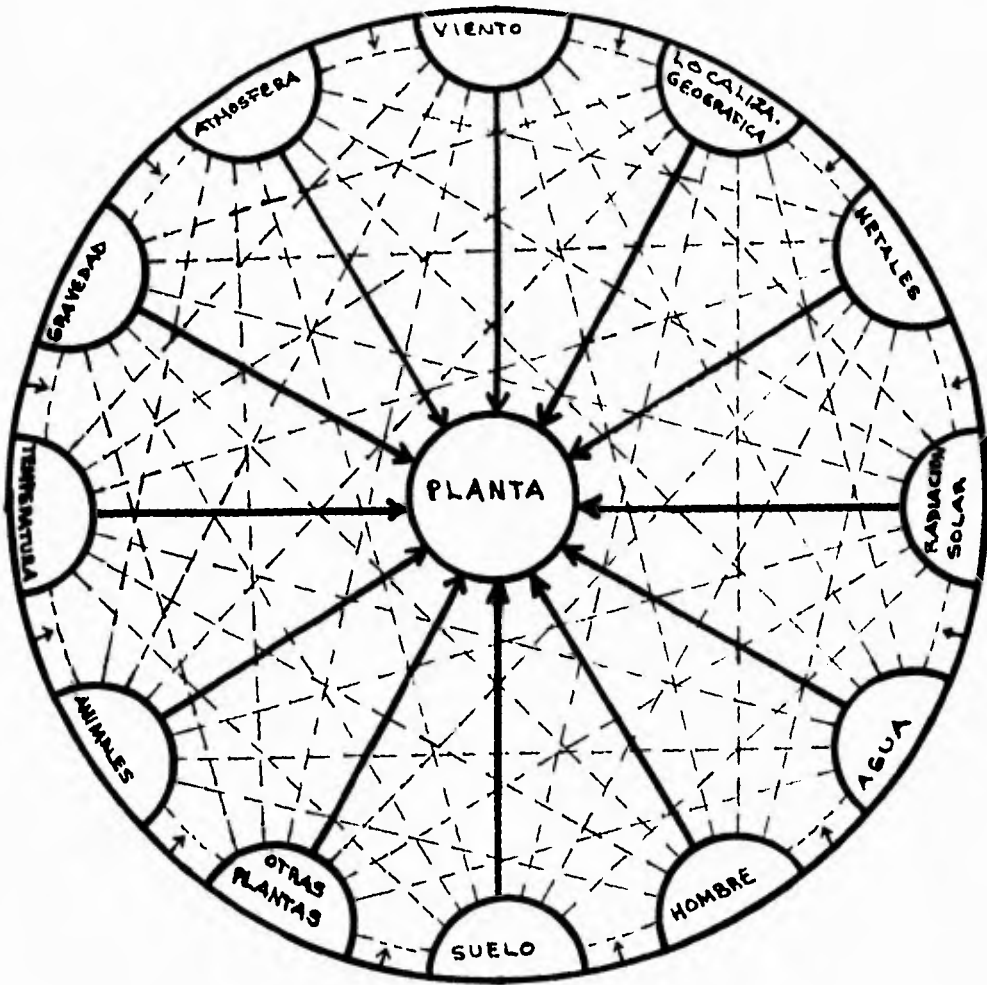


Fig. 11.1 a Representación esquemática de las complejas interacciones entre los factores del Medio Ambiente y un Organismo. Las líneas continuas muestran la relación Planta-Factor; las líneas discontinuas muestran las interacciones entre los Factores. El tiempo no es un Factor del Medio Ambiente, sino una dimensión; su influencia modificadora está indicada por flechas dirigidas hacia adentro en el borde del diagrama (9)

II.2.- Suelos

La masa continental de nuestro planeta está cubierta por una capa superficial, no consolidada, de partículas minerales derivadas de la roca madre por un proceso denominado erosión(*).

La profundidad de la capa es variable dependiendo de las perturbaciones sufridas y del tiempo.

Este material inorgánico puede llamarse suelo, pues no se considera, en tanto no se han acumulado materiales orgánicos derivados de los organismos que viven en o sobre él [9].

Desde el punto de vista químico, los suelos son sistemas multicomponentes; abiertos, que contienen sólidos, líquidos y gases.

Lo que significa que intercambian materia y energía, con el entorno atmosférico, biosférico e hidrosférico [10].

El suelo puede considerarse dividido en tres componentes:

- a) Matriz sólida
- b) Atmósfera del suelo
- c) Disolución del suelo

(* Los procesos de la erosión, que dan origen a los suelos, no se mencionarán aquí, por estar fuera del alcance de este marco teórico.

7

a) La **matriz sólida**, proviene de la roca madre, y está compuesta por partículas que se pueden clasificar en tres grandes grupos de acuerdo a su tamaño: arena de 2.0 a 0.02 mm; limo de 0.02 a 0.002 mm y arcilla menos de 0.002 mm.

La proporción de cada uno de estos componentes determina algunas de las propiedades fisicoquímicas del suelo. Por ej. los suelos arcillosos o con gran cantidad de humus, son capaces de retener mayor cantidad de agua que los suelos arenosos o con escaso material orgánico.

b) La **atmósfera del suelo**, es la mezcla de gases (CO_2 , N_2 y O_2) que llena los poros del suelo no ocupados por la disolución del suelo. Su importancia estriba en que es la fuente del metabolismo aerobio de las raíces y representa la vía de salida del exceso de CO_2 .

La atmósfera del suelo por lo general está en contacto con la atmósfera exterior a través de tortuosos canalículos en el suelo.

c) **Disolución del suelo**

La **disolución del suelo** proporciona el medio químico para las raíces, y comprende el agua del suelo y sus electrolitos, con gases disueltos y compuestos que son hidrosolubles.

La **disolución del suelo** es, por lo general, más alcalina en zonas secas y más ácida en zonas de alta precipitación pluvial.

En los estudios sobre la nutrición mineral [12], se supone que los nutrientes penetran en las raíces desde la disolución del suelo.

No se sabe, por ahora, si es la concentración o es la actividad iónica en disolución quien determina el ritmo de absorción de un ión.

Por lo tanto, un mismo suelo puede contener bastantes nutrientes para unas especies y no suficientes para otras.

11.3.- Metales en vegetación

Hasta hace algunos años, el término "metales pesados" era adoptado comunmente a un grupo de elementos a los cuales se les asociaba con contaminación y toxicidad; pero también se incluían algunos elementos esenciales para la vida de los organismos a bajas concentraciones.

"Metales tóxicos" eran una alternativa al término "metal pesado".

Actualmente ambos términos están en des-uso y en cualquier tipo de investigación es mejor referirse a ellos simplemente como "metales" debido a su generalidad, incluyendo elementos con comportamiento no bien definido.

En la corteza terrestre, depósitos minerales naturales contienen altas concentraciones de uno o más metales y estos constituyen la principal fuente comercial de este tipo de elementos metálicos.

En general, los suelos arcillosos tienen relativamente altas concentraciones de muchos elementos debido a sus habilidades para adsorber iones metálicos.

El sistema *suelo-planta* es un sistema abierto, y la mayoría de las relaciones que afectan la dinámica de metales entre el suelo y la planta [13], son mostrados en la siguiente figura (fig. 11.3 b).

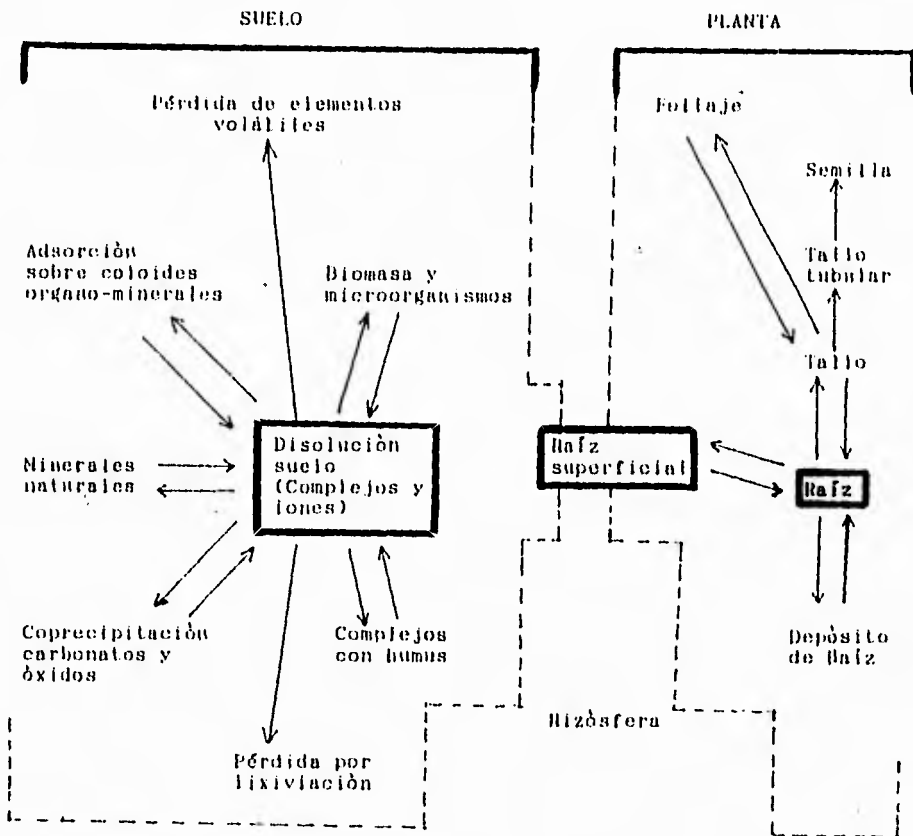


Fig. 11.3 b El sistema suelo-planta y sus componentes relacionados con la dinámica de los metales [13]

La rizósfera, es una zona entre 1-2 mm entre la raíz de la planta y los alrededores del suelo y recibe cantidades de material orgánico, proveniente de las mismas raíces, que incluyen exudados y mucílagos.

Estos compuestos orgánicos aumentan las actividades bioquímicas y microbiológicas en la rizósfera, lo cual puede provocar cambios en la acidez del medio, cambios redox o la formación de complejos organo-metálicos, facilitando a las raíces el transporte de los metales (que están fuertemente adsorbidos en el suelo) hacia éstas.

También la raíz por sí misma, puede modificar la rizósfera cambiando el pH de esa zona, por lo que la solubilidad de los metales no es solamente influenciada por el pH de la masa del suelo [14].

Así, los factores que afectan la totalidad del metal absorbido por una planta [13], es controlada por:

1) Las *concentraciones* y la *especiación* del metal en la disolución del suelo.

2) El *movimiento* del metal, proveniente de la masa del suelo hacia la raíz superficial.

3) El *transporte* del metal, proveniente de la parte superficial de la raíz, hacia adentro de la propia raíz.

4) Su "*translocalización*", movimiento o transporte, proveniente de la parte interior de la raíz, hacia las demás partes de la planta.

Los ápices de las raíces poseen una morfología característica; la punta está cubierta por un tejido protector. Pocos milímetros más arriba se encuentra la zona de los "*pelos radicales*" y sus paredes son delgadas. Las puntas de las raíces, en especial la zona de los "*pelos radicales*", constituyen la zona principal de absorción de agua y nutrientes de la planta.

11.3.1. - Transporte en vegetación

Una vez que los iones son absorbidos por las raíces, serán transportados hacia el xilema (conductos vasculares ubicados a lo largo de todo el tallo, desde su base hasta su parte apical) y donde habrá posibilidad de movimiento hacia todas las partes de la planta.

La extensión del movimiento y el nivel de depositación depende del metal concerniente, del órgano, edad y especie de la planta.

Trabajos efectuados sobre jugo xilemático (savia) han presentado que metales como el Mn están presentes como ion libre, Ni y Zn pueden existir como complejos aniónicos, Cr existir como un ion trioxalato Cr^{3+} y Cu puede existir en complejos orgánicos con aminoácidos [13].

Por tanto, la distribución y el traslado dentro de la planta dependen de la actividad metabólica de los tejidos vivos en los diferentes órganos, y de la asociación orgánica de cada elemento. Por ejemplo, los depósitos de carbono como polisacáridos en las paredes celulares son prácticamente inmóviles una vez que han sido depositados. Los compuestos nitrogenados y los de fósforo y azufre son en cambio altamente móviles pues pasan de los órganos poco activos a los tejidos jóvenes en desarrollo.

El K es un elemento muy móvil; Ca y Mg no se movilizan una vez que han sido distribuidos dentro de las plantas por vía de la corriente xilemática; los demás metales, son por lo general, poco móviles dentro de la planta [11].

II.4.- Vegetación, medida del medio ambiente

La reunión de individuos de diversas especies de plantas en una comunidad vegetal, es el resultado de la acción del medio total sobre la flora a través del tiempo. Como resultado de ello, la vegetación es un delicado integrante de las condiciones ambientales y puede ser usada como un indicador de tales condiciones y de la evolución de éstas [8], porque:

i) Debido al tiempo necesario para su crecimiento, la vegetación generalmente se retrasa (en expresar su efecto) en relación con las condiciones reales que le permitieron establecerse. P.ej. El lento crecimiento de los árboles, puede indicar condiciones que existieron mucho tiempo atrás.

Esto constituye una desventaja, si se pretende iniciar un estudio sobre las condiciones actuales (a menos que la expresión sea rápida respecto al período de tiempo de los seres humanos) y una ventaja, si el estudio se enfoca sobre los acontecimientos del pasado.

ii) El análisis de la vegetación, puede aportar una medida del "stress" biológico, debido a las sustancias tóxicas y podría indicar cuáles sustancias tóxicas están implicadas.

iii) La hipersensibilidad de una especie vegetal ante un agente químico externo, puede ser mucho mayor, que otras especies (organismos superiores) en un mismo ecosistema.

III.- CROMO Y SU TOXICIDAD

III.1.- Propiedades químicas [17] y [18]

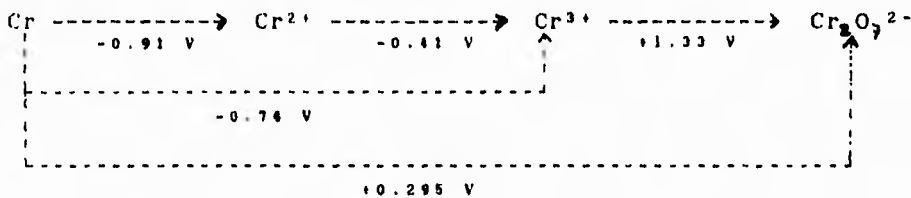
El cromo, con número atómico 24, pertenece al grupo VI del sistema periódico y al subgrupo que contiene al molibdeno y al wolframio. Su configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, hace que en sus compuestos, el cromo pueda utilizar cualquier número de sus seis 3d y 4s electrones; por consiguiente, puede presentar cualquier estado de oxidación de 0 a 6, aunque en los estados más comunes son 2, 3 y 6.

En el estado 2⁺, el cromo interviene en los compuestos cromosos que son fuertes reductores, oxidándose al convertirse en crómicos (Cr^{3+}), como ocurre en la primera etapa del ataque del metal por un ácido oxidante. El ion Cr^{2+} tiene carácter básico, es ligeramente hidrolizable y posee escasa tendencia a formar complejos.

El estado 3⁺, el cromo en solución acuosa, tiene carácter anfotérico y con este estado actúa en las sales crómicas azules o verdes, en forma de cationes complejos o al menos hidratados.

El Cr (III) al hidrolizarse se caracteriza por reacciones de polimerización lentas, que forman especies catiónicas. Produce las especies mononucleares CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 y Cr(OH)_4^- (ac.), y las especies polinucleares $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. La formación de estas especies depende del potencial redox y pH del medio acuoso.

Los potenciales electroquímicos y redox en solución ácida se resumen en lo siguiente:



El estado de oxidación 6+, se encuentra en el óxido de cromo hexavalente CrO_3 , el más covalente y el más ácido. Es un agente oxidante fuerte y se disuelve en agua produciendo soluciones ácidas.

La disolución de los óxidos en álcalis acuosos produce cromatos coloridos (CrO_4^{2-} y HCrO_4^-) a causa de la transferencia de carga entre el metal y el oxígeno. El incremento de acidez hace que se condensen en dicromatos (anión dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) o en otros más complicados como $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-}$ (policromatos).

Las soluciones de cromatos reaccionan con el H_2O_2 dando peroxicompuestos inestables (CrO_5) de color azul, los cuales se descomponen de inmediato en $\text{Cr}^{3+}(\text{aq.})$ (desprendimiento, O_2).

Son bien conocidas las sales K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$ y $K_2Cr_4O_{13}$ derivadas del trióxido de cromo, CrO_3 . Los monocromatos y dicromatos son de suma importancia técnica, pues se usan como pigmentos, inhibidores de corrosión, oxidantes, en tenería, tintorería, etc.

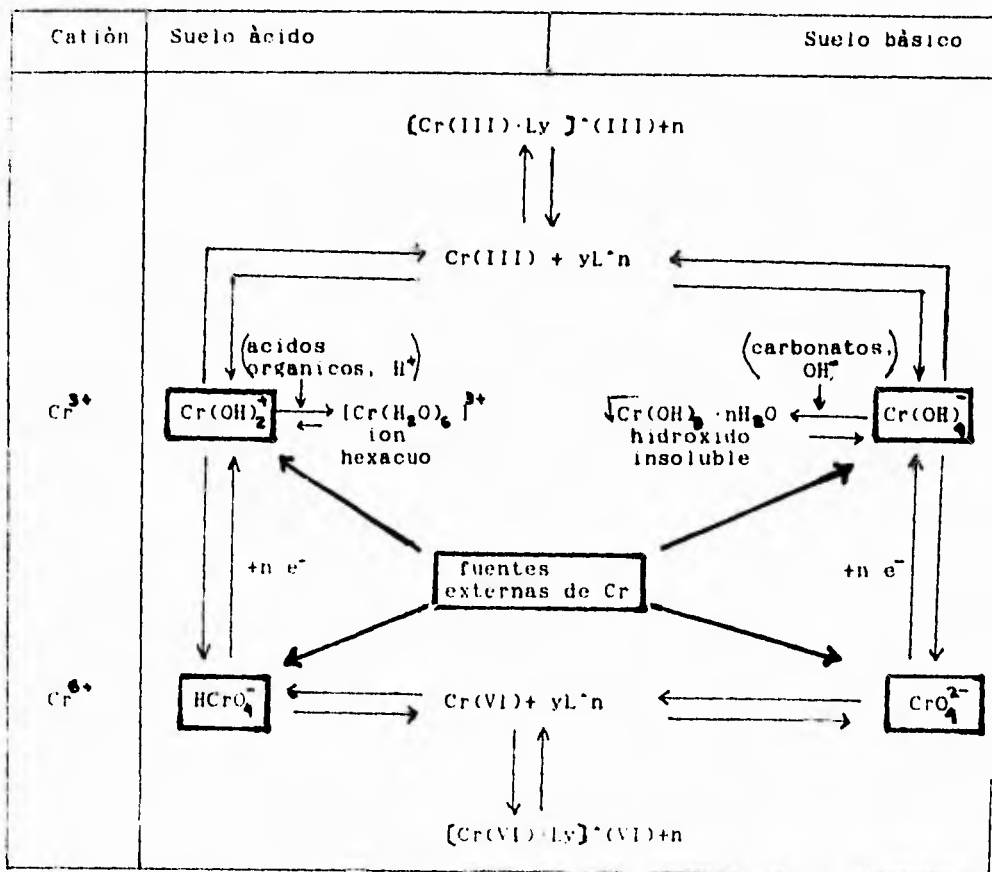
El ion monocromato existe en solución alcalina y el dicromato en solución ácida. El equilibrio entre los dos iones se expresa mediante la siguiente reacción: $2 CrO_4^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $pK_a = 14$

En solución acuosa, las principales reacciones del Cr(VI) son los equilibrios ácido-base: $H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$ $pK_{a1} = -0.6$
 $HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$ $pK_{a2} = 5.9$

El cromo no es oxidado por el aire húmedo y aún calentándolo se oxida muy poco. En atmósfera de dióxido de carbono se oxida y se convierte en óxido crómico y en atmósfera de cloruro de hidrógeno forma cloruro cromoso. El cromo se combina directamente calentando fuertemente con nitrógeno, carbono y azufre. Reacciona fácilmente con los ácidos diluidos generando hidrógeno y formando soluciones azules de sales cromosas, que al absorber oxígeno del aire, se convierten en soluciones verdes de sales crómicas.

III.1.1.- Cromo en suelo

Las especies principales del cromo en el suelo son:



Siendo L: ligandos como ácidos orgánicos (oxalatos, citratos), suelos arcillosos como adsorbentes (intercambio catiónico), materia orgánica (húmus y ácidos fúlvicos)

Ahora bien, Cary y Kubota (19) mencionan que en suelo, el Cr(VI) tiene más movilidad a través de éste, que el Cr(III). Bartlett y James (29), reportan que en suelos, el Cr(VI) es reducido a Cr(III) por la materia orgánica, seguida por la formación de mezclas de óxidos hidratados (hidróxidos insolubles de Cr(III) y Fe).

Cary, Allaway y Olson (20) citan que la reducción es más rápida en suelo ácido que en suelo alcalino, y que la formación de complejos de Cr(III) con ácidos orgánicos solubles (p.eje. ácido cítrico, oxálico, DTPA y extractos de suelos constituidos de materia orgánica soluble en agua) permiten mantener al Cr(III) en solución; siendo ésta una forma de mejorar su movilidad.

En suma, la química del cromo en el suelo tiende hacia una forma de mezcla inerte de óxidos de Cr(III) y Fe.

III.1.2. - Cromo en plantas

En la sección II.3.1, se mencionó que el cromo en la savia (y por ende, en todos los niveles de la planta) se encontraba como ión trioxalato. Además Cary, Allaway y Olson (20) informan que el Cr(III) forma complejos con orbitales inertes con muchos ligandos al ser absorbido por la planta, ya que encontraron que la "barrera de translocalización" de las raíces hacia las partes aérea de la planta no resulta "engañada" (no identifica) por el suministro de ^{63}Cr , complejos ácidos orgánicos, Cr(III) soluble como CrCl_3 , Cr(VI) soluble como Na_2CrO_4 o por incremento en una *solución nutritiva* de la concentración de Cr^{3+} ; por lo que estas formas químicas tienden a concentrarse en la raíz.

Empero, Lyon et al (30), citan que para que la absorción se presente, el Cr(VI) es reducido a Cr(III) en el sitio de absorción (raíces) y que esto puede diferir del estado fisiológico de la planta.

Cary, Allaway y Olson (21) de sus varios experimentos, encuentran diferencias de hasta un 100 % de absorción de Cr entre una especie y otra. El experimento se efectuó con el suministro al suelo de cantidades conocidas de cromo como K_2CrO_4 y se determinó que la absorción, aumentó hacia un pH neutro y disminuyó hacia pH ácidos.

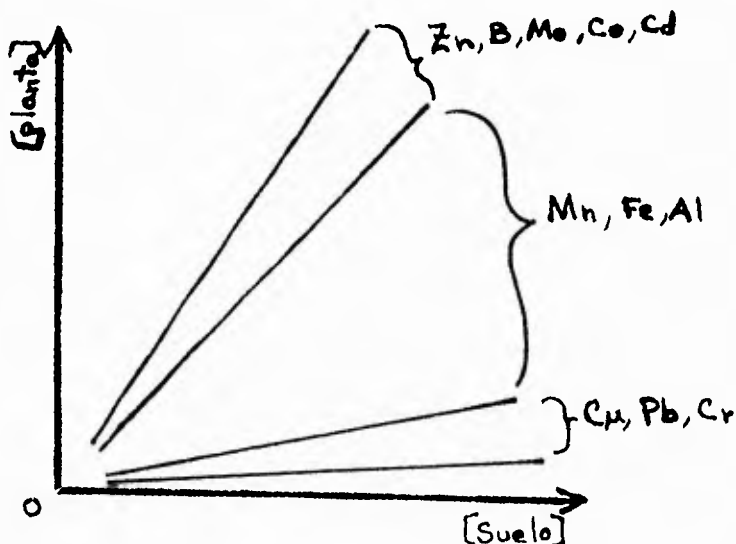
También reportan que $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{pKs} = 30$) y otros óxidos hidratados de Cr(III), son inertes y no constituyen una fuente efectiva de cromo para plantas. Las adiciones de cromato soluble hacia un suelo dado **revierten** estas formas inertes de óxidos e hidroxidos de Cr(III); es decir, desplazan los equilibrios haciéndolo más disponible. 22

Esta **Reversión** se realiza mejor en **Suelo ácido**, que en **Suelo alcalino**. Esto mismo no se presenta con adiciones de **Cr(III)** soluble.

Concluyen que el riesgo de contaminación de **Cr** en **Suelos** provenientes de aguas industriales o municipales, debería de ser muy bajo, puesto que el **Cr(VI)** se reduciría y la **planta absorbería** el poco **Cr(VI)** soluble que quedara disponible (sí es que también lo hace sobre esa especie química) y lo reducido se absorbería como un complejo de **Cr(III)**.

Chaney y Giordano [11] clasifican al **Mn, Zn, Cd, B** y **Se**, como elementos que son rápidamente "**Translocados**" hacia las puntas de las **plantas**. **Ni, Co** y **Cu**, son clasificados como intermediarios en este movimiento. **Pb, Hg** y **Cr**, son "**Translocados**" hacia la parte menos extensa (raíz) en comparación de toda la superficie foliar (hojas).

Alloway [13] también presenta a manera de corolario, la relativa distribución cualitativa de Metales en la punta (parte aérea) de las **plantas**, en comparación con sus concentraciones en **Suelo o Solución Nutriente**.



III.2.- Efectos toxicos en plantas

La estimación de un riesgo químico (R), requiere del conocimiento de sus efectos y exposición en los organismos y el ambiente, por lo que puede ser expresado como: $R = f(\text{efecto, exposición})$

La exposición se evalúa con técnicas de "monitoreo" y metodologías analíticas y estadísticas, extrapolables o no, de región en región.

Los datos sobre los efectos son obtenidos vía experimentos toxicológicos [4].

Duffus [15] refiere que las plantas presentan un estado sensitivo al contacto con toxinas patógenas, herbicidas y contaminantes del aire. *disparándose* la producción de compuestos aromáticos como fenoles, flavonoides, a.a. aromáticos y derivados cumarínicos.

Ante toxinas patógenas (entendidas éstas como un agente químico externo) hay un incremento de la actividad de diversas enzimas oxidativas como citocromo oxidasas, fenol oxidasas, ácido ascórbico oxidasas y peroxidasas; induciéndose a la formación de fitoalexinas (sustancias de estructura fenólica, con varias estructuras de resonancia) producidas por la planta en respuesta a una lesión; por una acción o mecanismo semejante a un antibiótico no específico y actuando en otra posible lesión.

Kabata-Pendias y Pendias [32] citan las siguientes interacciones con algunos elementos esenciales y no esenciales (en concentraciones excesivas de uno y otro) que resultan en fitotoxicidad:

- Cambios en la permeabilidad de la membrana celular: Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I y Pb .
- Reacciones de grupos sulfhidrilos con cationes: Ag, Pb y Hg .
- Competencia por los sitios activos con metabolitos esenciales: As, Sb, Se, Te, W y F .
- Afinidad para reaccionar con grupos fosfatos y activos de ADP o ATP: Al, Be, Y, Zr, lantánidos y posiblemente todo metal.
- Reemplazo de iones esenciales (mayoría de cationes): Cs, Li, Rb, Se y Sr.
- Ocupación de sitios para grupos esenciales tales como fosfatos y nitratos: Arseniatos, fluoratos, boratos, bromatos, selenatos, teluratos y tungstatos.

Seguramente el cromo produce alguna de estas interacciones y no hay nada que nos evite pensarlo así, puesto que:

"La esencialidad del elemento cromo para plantas no ha sido demostrada, fuera de algunos efectos estimulatorios" [13].

Cary, Allaway y Olson [21] indican que el Cr(VI) es más tóxico para las plantas que el Cr(III) y que además, las plantas pueden presentar síntomas visuales de toxicidad.

A nivel macroscópico, el daño en condiciones "crónicas" de exposición de cromo, se manifiesta como zonas necrosadas, puntos negros y manchas cloróticas amarillas (despigmentación) en los tallos y hojas.

Estos "síntomas" se presentaron en México en diversas especies, durante la década de los 70's, en el Estado de México [22], en los alrededores de la fábrica "Cromatos de México, S.A.", actualmente cerrada y cuyos residuos han sido depositados en rellenos sanitarios; con estudios de seguimiento geoquímico [23], pero no biológicos sobre la nueva población vegetal que ha crecido en ese lugar.

En contrapartida, Sasadhar [24], nos muestra un excelente ejemplo sobre los parámetros bioquímicos y fisiológicos a medir en una planta al contacto con este elemento. En su experimento utiliza tres plantas acuáticas (lirio acuático una de ellas) y verifica variaciones de: Alta actividad (capacidad de reducción), clorofila, proteínas, a.a. libres, fósforo inorgánico, RNA, DNA, permeabilidad, actividad enzimática de Proteasa, RNAasa, catalasa y peroxidasa.

Concluye que no hay cambios significativos en los datos de control de estos parámetros bioquímicos en las plantas; a pesar de haberse presentado absorción y acumulación (plantas colocadas en solución cultivo con Na_2CrO_4) de hasta 300, 450 y 900 p.p.m. de cromo.

Sugiere, que esas especies poseen una mayor actividad catión-selectiva, teniendo por tanto, una buena capacidad de tolerancia para ese metal.

III.3.- Límites en plantas

Con respecto a los límites ambientales de Cr en vegetación, cabe señalar, que no existen reportados hasta la fecha en México, límites precisos que pudieran servir como una norma técnica ecológica para el control de la contaminación por este elemento.

Welch y Cary [25] informan un valor certificado (aunque no dan la referencia del centro de certificación) de 2.6 +/- 0.2 p.p.m. de Cr comparado con el valor 2.47 +/- 0.14 p.p.m. de Cr; obtenido del análisis de material estándar de referencia 1571, NBS (National Bureau Standard) -ahora denominado NIST (National Institute For Standards and Technology)- y utilizadas como "especies blanco", provenientes o salidas de huerto, es decir, sin ninguna fuente externa de cromo.

Alloway [13] informa una serie de datos tomados de:

- Bowen [33]: Para un rango normal en plantas de 0.03 - 14 p.p.m.
- Kabata- Pendias y Pendias [32]: Para concentraciones críticas en plantas (nivel al cual los efectos de toxicidad son probables) de 5 - 30 p.p.m.
- McNichol y Beckett [34]: Para concentración crítica en plantas (nivel probable para causar el 10 % de depresión en una población vegetal de un campo de cultivo) de 2 - 18 p.p.m.

¿ Pueden considerarse estos valores reportados, como los límites mínimos y normales que posee cualquier especie vegetal ?

Sí, si no se tiene -como en este caso- algún otro valor que sirva de referencia; y si se van a considerar éstos límites sólo como una referencia, una guía.

No, sí se tiene en cuenta que existen más de 20,000 mil especies vegetales distintas en todo el mundo y otro tanto por clasificar, y que cada una toma, en grado distinto, los nutrientes del suelo entre los cuales están los metales y por consiguiente, el cromo.

Por esta misma razón, tampoco se podrían establecer límites de tolerancia biológica máxima generales (fitotoxicidad).

Luego entonces, lo más viable es establecer los límites de tolerancia biológica, como un resultado del análisis cualitativo, cuantitativo y toxicológico de cada entorno particular.

Entendiéndose este entorno como un sólo individuo, una población, un ecosistema, una región o cualquier otra zona delimitada y elegida como sistema biológico de seguimiento o estudio.

IV.-- METODOS DE ANALISIS

Se puede definir el crecimiento de una planta como el incremento en el tiempo de ciertos parámetros característicos, como el tamaño o el peso. La distribución de recursos (energía, materia orgánica, minerales) o "economía de asimilados" se estudia por lo general mediante el peso seco o su contenido y distribución en raíces, tallos, hojas, flores, frutos y semillas (11).

Para el análisis de una especie vegetal, población o ecosistema, la medición del incremento en el peso o su contenido energético, requiere de la destrucción del individuo.

Se describen las técnicas analíticas comúnmente empleadas para el ataque de materia orgánica [6],[22],[26] ; entre las que se elejirá aquella que mejor se adaptara, a las características y necesidades de este trabajo. Se menciona además el método de determinación del cromo.

* * * * *

La puesta en disolución de la muestra (proceso también denominado mineralización), tiene como fin convertir los "analitos" a determinar, en una forma química en que permanezcan estables en solución. En ocasiones, este proceso tiene por objetivo cuantificar elementos minerales que se encuentran en material biológico, y esto frecuentemente requiere de la destrucción previa de la materia orgánica, la cual puede ser efectuada mediante dos métodos:

IV.1.- Destrucción por vía seca

a) Mineralización a elevadas temperaturas:

El método más tradicional consiste en destruir la muestra por calcinación al aire. Es decir, sometimiento de la muestra en horno a altas temperaturas (500 °C o más). La acción combinada del oxígeno con el calor, provoca la oxidación de la materia orgánica, dando lugar al desprendimiento de CO₂ y dejando un residuo que sólo contiene a los elementos no volátiles.

Posteriormente las cenizas se disuelven, generalmente en ácido clorhídrico o otros. Este método tiene como desventajas:

- Que algunos elementos metálicos pueden volatilizarse a altas temperaturas.
- En ocasiones, algunos metales pueden ser retenidos por el crisol

b) Mineralización en plasmas de oxígeno a bajas temperaturas:

Este tipo de mineralización se basa en la capacidad del oxígeno excitado (obtenido al pasar una corriente de oxígeno a bajas presiones (1-5 mm Hg) a través de un campo de radiofrecuencia), para oxidar la muestra al incidir sobre ella a temperaturas inferiores a 200 °C. Este método, frente al anterior, tiene la ventaja de utilizar un sistema cerrado y ser menor el riesgo de contaminación, además de disminuir el grado de interacción muestra-recipiente.

Tiene como desventaja, que el tiempo necesario para la mineralización completa de muestras complejas es demasiado largo (del orden de 24 horas o más).

c) Mineralización por fusión:

Es de gran utilidad para la puesta en disolución de materiales resistentes al ataque de ácidos, que se disuelven muy lentamente o que sólo lo hacen parcialmente. Tal es el caso de muestras que contienen grandes cantidades de sílice (cementos, aluminatos, silicatos, menas de Be, Si y Al, etc.).

Los fundentes utilizados (siempre en exceso respecto a la cantidad de muestra) son muy variados como: Na_2CO_3 ; $\text{NaOH} + \text{KOH}$; KHSO_4 , B_2O_3 , $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

La técnica es rápida y útil para puesta en disolución de la muestra. No obstante, su empleo no es muy adecuado debido a la dificultad de obtener reactivos fundentes de elevada pureza.

IV.2.- Destrucción por vía húmeda

Este método es útil cuando el ataque por vía seca no es practicable. Puede llevarse a cabo en dos formas:

IV.2.1.- **Mineralización por hidrólisis:** En general las muestras biológicas contienen mezclas complejas de grasa, proteínas y carbohidratos y necesitan un proceso químico vigoroso para que se hidrolizen. La hidrólisis puede hacerse por ataque inorgánico (A) o bien mediante el uso de **enzimas (B)**.

A) Ataque inorgánico, se lleva a cabo mediante la oxidación de la materia orgánica y con frecuencia esto se logra bajo la acción de ácidos. Entre los agentes oxidantes se mencionan los siguientes:

- Ataque sulfúrico.- En el que el ácido sulfúrico carboniza la muestra y por acción del aire, se oxida el carbono formado.

- Ataque sulfonítrico.- En el que el ácido sulfúrico actúa como un deshidratante y el nítrico como un oxidante.

- Ataque perclórico.- El ácido perclórico es un agente muy activo a 200 °C, pero tiene la desventaja de que su acción puede provocar explosiones.

En los casos anteriores es necesario llegar a la temperatura de ebullición de la digestión ácida, para poder efectuar enteramente el ataque de la materia orgánica.

B) Uso de enzimas, es la hidrólisis enzimática que consiste principalmente en la hidrólisis de almidón y de proteínas. Sin embargo, esta técnica es lenta e incompleta especialmente para muestras fibrosas o grasosas, además de que las enzimas son muy costosas y requieren condiciones de trabajo especiales.

IV.2.2.- Mineralización por extracción sin hidrólisis: Comprende el uso de agentes quelantes con el fin de extraer los elementos de interés de una muestra, sin que haya una completa hidrólisis. El agente más usado es el EDTA.

En la vía húmeda existe también el riesgo de contaminación por calentar en sistemas abiertos y se recomienda llevar a cabo la mineralización a reflujo.

IV.3. - Espectrofotometría visible y ultravioleta [27]

La espectrofotometría de absorción consiste en la medida de la absorción por diversos compuestos, de una radiación electromagnética de longitud de onda situada en una banda definida y estrecha, esencialmente monocromática.

La banda espectral empleada se extiende desde las longitudes de onda de la zona ultravioleta hasta la zona visible del espectro. Este intervalo espectral puede considerarse como si estuviera constituido por dos zonas; la ultravioleta (190-380 nm) y la visible (380-780 nm).

Las cuantificaciones espectrofotométricas suelen hacerse a un máximo de absorción espectral del compuesto de que se trate.

Las monografías dan la longitud de onda, comúnmente aceptada para la absorción espectral máxima de la sustancia.

IV.2.1. - Determinaciones absorciométricas

Este método, se basa en la Ley de Lambert y Beer, que dice: *Cuando un haz de radiación en una sola longitud de onda, atraviesa un material absorbente de cierto espesor, éste absorbe cierta cantidad de radiación, que es proporcional a la concentración de la sustancia absorbente y a la longitud del paso óptico".*

$$A = \log I_0/I = \epsilon l C$$

7

Donde: I_0 = Intensidad de radiación a la entrada de la disolución
 I = Intensidad de radiación a la salida de la disolución
 l = longitud del paso óptico (cm)
 C = Concentración de la disolución
 ϵ = Absortividad molar de la sustancia absorbente

Esta ley puede sufrir desviaciones (positivas o negativas) debidas a causas inherentes a la propia ley o a causas ajenas a la misma, tales como equilibrios químicos -asociación entre moléculas de soluto-, efectos del medio (dosociación, ionización o asociación entre moléculas del soluto y del disolvente), etc.

Es también frecuente que haya interferencias de otros iones que también formen compuestos coloridos con el reactivo añadido. Sin embargo, en la mayoría de los casos estas interferencias pueden ser evitadas sin necesidad de separarlas, por medio de cualquiera de los factores utilizados dentro de la química de disoluciones, como lo son: la selección de reactivos de óxido-reducción, fijación del pH, formación de complejos, utilización de disolventes orgánicos.

También es posible seleccionar una longitud de onda en la que **solo** absorba el compuesto a determinar. Las cuantificaciones se pueden determinar directa (A) o indirectamente (B).

Por el método directo (A), se mide la absorbancia (A) de la disolución a analizar y se deduce la concentración (C) por medio de la ecuación $A = \epsilon l C$, o también interpolando el valor en una curva de calibración $A = f(C)$.

El método de *curva de calibración* consiste en la preparación de disoluciones estándar, las cuales deben de ser tratadas en idénticas condiciones que las muestras, en un intervalo de concentraciones en el que queden comprendidas las concentraciones de las muestras a analizar.

Es necesario también la preparación de un blanco para el ajuste a cero de la absorbancia en el aparato, porque en la práctica parte de la radiación se pierde por reflexión en las caras de la celda de la muestra y por absorción de las distintas sustancias a las que se desea determinar, tales como el disolvente, sales disueltas, etc. y estos efectos se compensan por comparación con un blanco, que debe encontrarse en una celda idéntica a la de la muestra.

El blanco debe presentar condiciones iguales a las de la muestra con excepción de las sustancias a determinar.

Por el **método indirecto (B)**, se aprovecha el hecho de que la sustancia que se desea determinar reaccione con algún absorbente (agente complejante), para formar uno que no absorba. A partir de la disminución en la absorbancia, se puede conocer la concentración del compuesto que se desea determinar.

También se incluye aquí el llamado método de *adiciones patrón*, que se utiliza cuando la concentración del elemento a determinar es muy pequeña; por tanto, se obtienen absorbancias muy bajas y la precisión no es muy buena. La adición del mismo elemento en la muestra, provoca un aumento en la medida de absorbancia y es posible trabajar en intervalos de absorbancia en los que el error sea mínimo.

IV.4.- Técnicas de muestreo [6]

Basicamente se utilizan tres tipos de muestreo:

A) Muestreo estadístico, implica el análisis de un gran número de muestras siguiendo un determinado modelo. Las conclusiones que se deriven de este tipo de muestreo no plantean controversia, pero sí lo puede plantear la validez del modelo estadístico utilizado.

B) Muestreo de protocolo, que se basa en un plan determinado, especificando tipo, tamaño, frecuencia, periodo de muestreo y cualquier otra condición que se considere necesaria.

C) Muestreo intuitivo, basado en la experiencia del muestreador en la toma de un determinado tipo de muestra.

Naturaleza de la muestra:

La complejidad del muestreo no sólo es función de los diferentes estados de agregación en que se puede presentar la muestra (sólido, líquido o gas) sino también de que su composición y volumen permanezcan, o no, constantes con el tiempo y lugar; y de que la muestra posea, o no, unos límites claramente definidos.

Con base en lo anterior, se tienen los siguientes tipos de muestra:

i) *Muestra representativa*, de composición y propiedades similares al conjunto de donde se toma. Suele estar constituida por varios incrementos o submuestras, íntimamente mezcladas para su homogeneización antes del análisis. Es producida por el muestreo (A).

ii) *Muestra sistemática*, obtenida según un procedimiento sistemático establecido.

iii) *Muestra aleatoria*, obtenida al azar de un conjunto de muestras.

iv) *Muestra compuesta*, formada por dos o más incrementos. Su composición es considerada como promedio y elimina la necesidad de analizar un elevado número de muestras o de incrementos.

Estas tres son producidas por el muestreo (B).

v) *Muestra selectiva*, obtenida en el muestreo de zonas determinadas y producida por el muestreo (C).

* * * * *

En procesos industriales, la situación frecuente es aquella en la que de una gran cantidad de *materia prima* o *producto terminado*, debe tomarse una porción que sea *representativa* del lote para la realización de los análisis y determinar así su composición o condiciones fisico-químicas.

En la realización de éste trabajo, no se usa o no se aplica en propiedad el concepto de 'representatividad' entendida como producto de un muestreo estadístico o de tipo protocolo.

En matemáticas, para demostrar una premisa, a veces es mejor o más fácil, demostrar lo contrario. De la misma manera, para entender mejor lo arriba mencionado, es mejor mencionar los casos en que sí tendría sentido referirse a una "representatividad", en el caso de elegir cualquier sistema biológico (individuo, población o ecosistema) sí:

- i) *La exposición es homogénea en todo el sistema biológico elegido.*
- ii) *La exposición en flujo, es constante a través del sistema biológico elegido.*
- iii) *La exposición es acorde de una manera proporcional al sistema biológico elegido.*
- iv) *La exposición no existe como tal, y sólo se desea hacer un seguimiento o cuantificación de alguna característica en particular.*

Algunos ejemplos de esto serían:

- Al estudiar la contaminación de la Cd. de México, específicamente en la contaminación del aire (índices IMECA) se tiene una exposición homogénea (puesto que todos los que salen a laborar las respiran) con cierta frecuencia -flujo- en los incrementos (puesto que se repiten los incrementos, p.ej. en época invernal).

Por lo que en este caso, sí hay una *exposición homogénea* y constante y sí habría entonces una *representatividad* (estudios epidemiológicos).

- Al estudiar por ejemplo la contaminación radiactiva (accidentes nucleares); erupciones volcánicas; derrames petroleros o cualquier otro tipo de desastre con carácter ecológico. En todos estos casos no hay una *exposición constante en su flujo (repetibilidad)* y sí una *exposición homogénea*; además de que por su magnitud (proporcional al sistema biológico) sí amèrita, por decirlo así, una *representatividad*.

- Al estudiar una selva tropical, delimitando un área de suelo superficial pequeña; de por ejemplo de 1 o 2 m², y contar el número y tipo de hojas que se depositaron en esta área, se tendría una aproximación del número de especies de árboles en toda la región.

Lo mismo se aplica en el caso de contar las diferentes especies de insectos que habitan los árboles en un área de 10- 20 m², al fumigar los árboles, contando y clasificando los insectos que caen.

En estos dos últimos casos, sí hay una *representatividad* no habiendo una *exposición* a un agente químico.

V.-- PARTE EXPERIMENTAL.

V.1.- Zona de muestreo

Dadas las definiciones de técnicas de muestreo en el capítulo anterior (sección IV.4) en éste trabajo, el muestreo realizado fué de tipo intuitivo porque se realizó con apoyo de un investigador que participó en forma directa en el estudio (1992) de evaluación del impacto ambiental [2] en la zona local de Química Central y con conocimiento previo de las zonas de suelo con posible contaminación o con niveles considerables de Cr(VI). Por lo que las muestras vegetales obtenidas son de tipo selectivas, obtenidas entonces en zonas determinadas.

Es por esto, que se comprende mejor que el término de **representatividad** no es aplicable con propiedad; porque aún en el supuesto de que el individuo (planta) no tenga movimiento y esté fijo en un sólo sitio; la **exposición** al agente químico -donde el principal **vector** de **exposición** es el suelo, independientemente de otros factores como la *absorción foliar* de las partículas de éste elemento depositadas atmosféricamente por las chimeneas en los alrededores de la empresa-, no sería ni homogénea ni de la misma magnitud (en flujo) en una especie vegetal que en otra, debido a los diversos gradientes de lixiviación.

Este gradiente se observa por los resultados de cromo en suelo - presentados en la sección V.1.1-, obtenidos por el estudio (1992) del impacto ambiental[2], en la zona local con suelo tipo arcilloso (suelo caracterizado así, en los antecedentes 1.1).

Para lograr los objetivos de éste trabajo, se colectaron diversas muestras alrededor de la empresa Química Central, los días 5 y 6 del mes de Mayo de 1993. Se muestrearon 11 especies de plantas:

ESPECIE	LOC. EN MAPA
- <i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(1)
- <i>Latropha urens</i> (mala mujer).....	(2)
- <i>Pallium</i> sp (pasto seco, corto).....	(3)
- <i>Muhlenbergia macroura</i> (zacate).....	(4)
- <i>Acacia schaffneri</i> (huizache).....	(5)
- <i>Pallium</i> sp (pasto seco, corto).....	(6)
- <i>Castilleja tenuiflora</i> benth (mirto de campo).....	(7)
- <i>Leucophyllum frutescens</i> (ceniza).....	(8)
- <i>Sinapis alba</i> (mostaza).....	(9)
- <i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(10)
- <i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(11)
- <i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(12)
- <i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(13)
- <i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(14)
- <i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(15)
- <i>Pelargonium</i> sp (pasto seco, largo).....	(16)
- <i>Solanum tuberosum</i> (papa, afectación).....	(17)
- <i>Solanum tuberosum</i> (papa, cartonera sauna).....	(18)

Todas las muestras colectadas son plantas con proceso de maduración completo, excepto una con estadio incompleto dado que no era la temporada de cosecha (trigo), pero que sin embargo, se observó que ya había completado más del 50 % de su maduración.

Las muestras se obtuvieron completas desde la raíz (excepto la No.5, que sólo fueron ramas, hojas y frutos). Se colocaron para su transporte en bolsas de papel estraza y una sobre otra en caja de cartón, colocando un objeto pesado para presionarlas. Esto podría hacerse también mediante el uso de una prensa hecha con hojas de madera (tablas) y colocar entre éstas las bolsas, apretando con cordón los extremos laterales de la madera. Este método es muy común en la recolección y transporte de todo tipo de plantas para estudios del área botánica (herbarios) y medicinal (farmacognosia).

El área de muestreo se presenta en el mapa (fig.V.3):

V.1.1.- Cromo en el suelo del área local de Química Central.
(Resultados y conclusiones del estudio(1992) de evaluación del impacto ambiental [2]).

La presencia de cromo en el suelo del área periférica a Química Central se debe básicamente a la dispersión aérea de polvos generados en los diferentes pasos del proceso industrial y a los emitidos por las chimeneas, los cuales son acarreados por el viento y depositados en la zona. Puntualmente se tienen otras fuentes como:

- a) La depositación irregular de residuos de cuero, en los márgenes de la carretera y terracerías de la zona y/o su posterior quema, lo que genera la presencia sobre todo de Cr(III), y en menor porcentaje de Cr(VI).
- b) El riego de aguas derivadas del río León o de pozos que presentan concentraciones superiores a la norma.
- c) En época de lluvias, la inundación de los suelos por aguas residuales de tenerías, las que contienen Cr(III) o por el desborde de los canales de contención de las montañas de residuos.

El muestreo de suelo a dos profundidades permitió conocer el comportamiento físico-químico de los suelos y el papel que juega la vegetación en la retención superficial de cromo. La diferencia en concentraciones entre la parte superficial y la profunda (30 cm) puede deberse a:

- i) Evotranspiración.
- ii) Mecanismos de adsorción por elementos como fierro.
- iii) Retención por el sistema reticular de la vegetación local.
- iv) Infiltración por capas de grano de medio a grueso.

Los dos primeros mecanismos provocan que las concentraciones superficiales sean mayores que las profundas, en tanto que los dos últimos favorecen la situación contraria. El tercero altera la concentración de ambos niveles favoreciendo la disminución de las concentraciones superficiales. No se conocen los procesos metabólicos de las plantas ni que es lo que controla la mayor o menor capacidad de retener cromo.

En la tabla V.1 se presentan los resultados obtenidos de las 74 muestras de los 37 puntos de muestreo. Como puede observarse, el contenido de Cr(VI) es mínimo y solo detectable en 11 muestras someras y en 12 profundas. Los valores de máximo relativo caen en el rango de 0.1 a 0.17 ppm.

Punto	Nivel	Cr total	Cr(VI)	Punto	Nivel	Cr total	Cr(VI)
1	S	40.23	0.02	21	S	1064	n.d.
	P	3.25	n.d.		P	91.79	n.d.
2	S	73.75	n.d.	22	S	89.76	n.d.
	P	3.59	n.d.		P	27.05	n.d.
3	S	35.86	n.d.	23	S	566.9	n.d.
	P	45.47	n.d.		P	31.58	0.24
4	S	30.45	n.d.	24	S	1509	0.37
	P	37.63	n.d.		P	30.57	0.42
5	S	16.63	n.d.	25	S	488.23	0.81
	P	0.34	n.d.		P	200.89	1.72
6	S	27.38	n.d.	26	S	396.6	0.108
	P	0.86	n.d.		P	644.7	0.271
7	S	55.8	n.d.	27	S	14.9	0.335
	P	20.21	0.409		P	8.9	0.343
8	S	681.26	n.d.	28	S	15.9	n.d.
	P	28.16	n.d.		P	38.8	n.d.
9	S	76.19	n.d.	29	S	484.9	0.321
	P	13.30	n.d.		P	1025	0.825
10	S	26.45	n.d.	30	S	1297	n.d.
	P	884.0	n.d.		P	38.0	n.d.
11	S	203.1	0.142	31	S	394.43	0.153
	P	23.79	0.052		P	41.67	0.023
12	S	332.56	0.237	32	S	1249	n.d.
	P	55.14	n.d.		P	12.5	n.d.
13	S	4860	n.d.	33	S	11.06	n.d.
	P	5963	0.044		P	10.49	n.d.
14	S	73.75	n.d.	34	S	619	0.029
	P	63.32	n.d.		P	290.2	0.105
15	S	711.69	n.d.	35	S	17.48	n.d.
	P	22.24	n.d.		P	10.90	n.d.
18	S	105.38	n.d.	36	S	1397	n.d.
	P	91.16	n.d.		P	969	0.027
17	S	45.48	n.d.	37	S	50.54	n.d.
	P	12.17	n.d.		P	8.10	n.d.
18	S	93.29	n.d.				
	P	63.39	n.d.				
19	S	260.24	0.28				
	P	38.22	n.d.				
20	S	17.26	n.d.				
	P	11.61	n.d.				

Tabla V.1.- Cr total y Cr(VI) [ppm] en muestras de suelos a dos profundidades.

S= Somero ; P= Profundo a 30 cm. ; n.d.= No detectable

7

Con los valores obtenidos para las determinaciones someras (S) y profundas (P) de cromo total, se elaboraron configuraciones de isolíneas, las cuales deben de tomarse con todas las reservas del caso, ya que su carácter es más ilustrativo que indicativo. En la fig. V.1 se muestra la distribución de Cr total para el monitoreo somero (S) en donde pueden observarse algunos aspectos relevantes:

a) El área con concentraciones mayores a 200 ppm se encuentra bien delimitada y comprende una franja de aproximadamente 1 x 0.5 km con máximos de 1200 a 1500 ppm.

b) Se detectó una zona de máximo, de carácter puntual en los márgenes de la presa San Germai. Este sitio (13), fué seleccionado para determinar la aportación de las aguas residuales del río Leon.

c) Los puntos 12 y 20 presentan concentraciones de 300 y 7 ppm, menores que las reportadas en el 13.

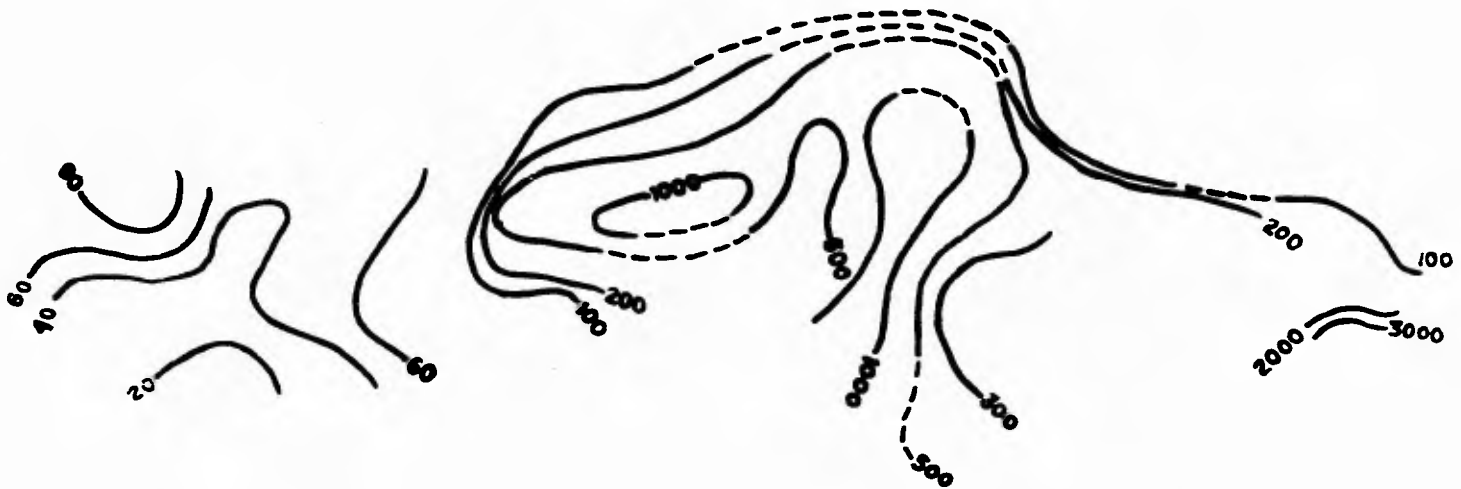
d) En las inmediaciones del relleno sanitario externo se encontraron gradientes de 60 a 20 ppm, sin una tendencia muy clara.

La distribución obtenida para las concentraciones profundas (P) presenta un patrón menos regular que el descrito para el monitoreo somero (S). En la zona donde aparece el máximo del muestreo somero no se observa el mismo comportamiento ya que los valores encontrados corresponden a mínimos relativos. Los aspectos más relevantes de esta configuración, fig. V.2, son los siguientes:

e) La zona de máximo no se continua a profundidad, en cambio aparecen dos anomalías de máximo relativo -puntos 26 y 10- en las márgenes del máximo detectado -puntos 24 y 13- para (S), los cuales pueden ser explicados en terminos de cambios de granulometría o de la presencia de grietas o micro-fracturas laterales.

f) En las márgenes del relleno sanitario externo, los valores obtenidos son menores para (P) que para (S).

g) Las máximas concentraciones se detectaron al frente de la planta, punto 29.



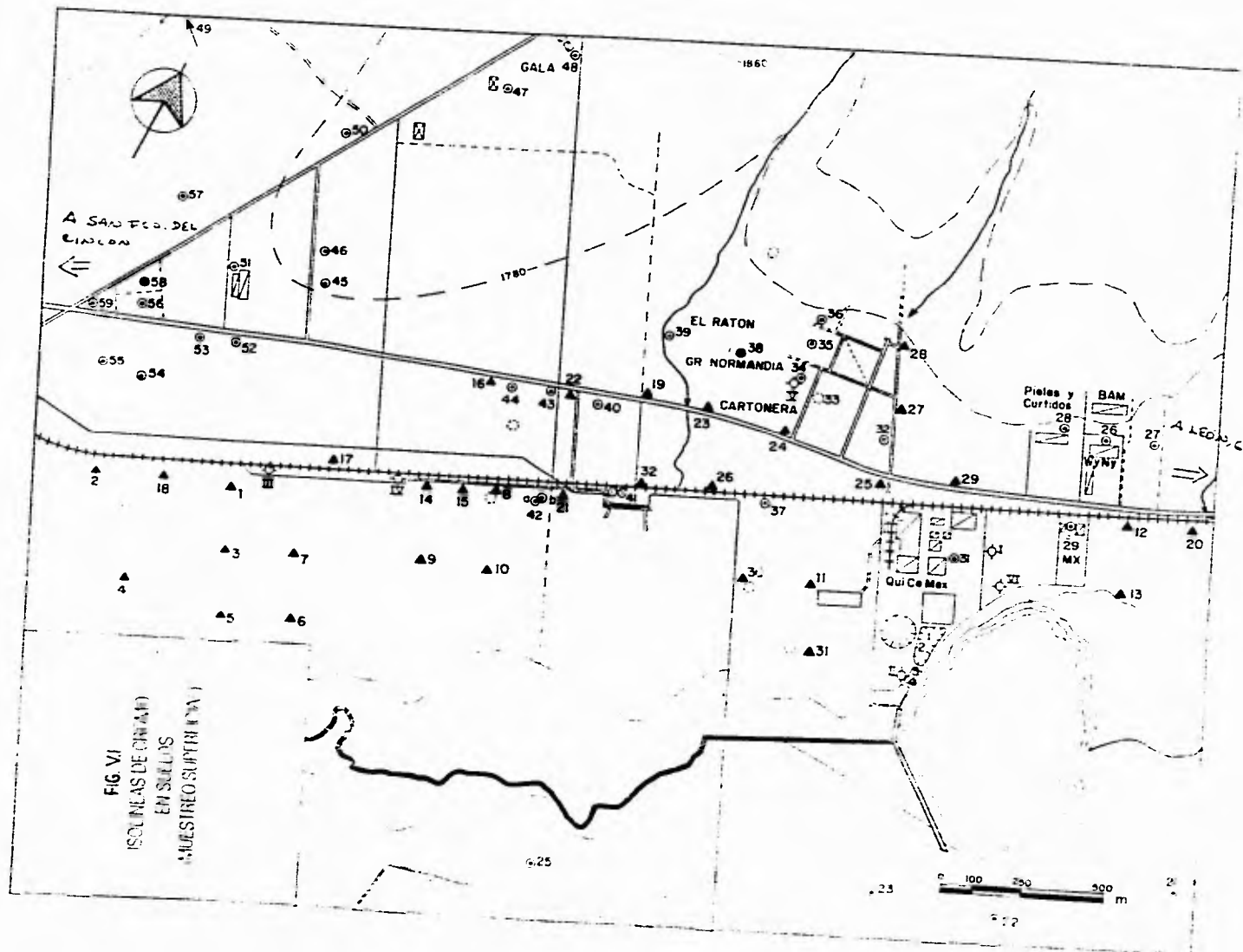


FIG. VI
 ISOLINEAS DE ORO (M)
 EN SUELOS
 MUESTREO SUPERFICIAL

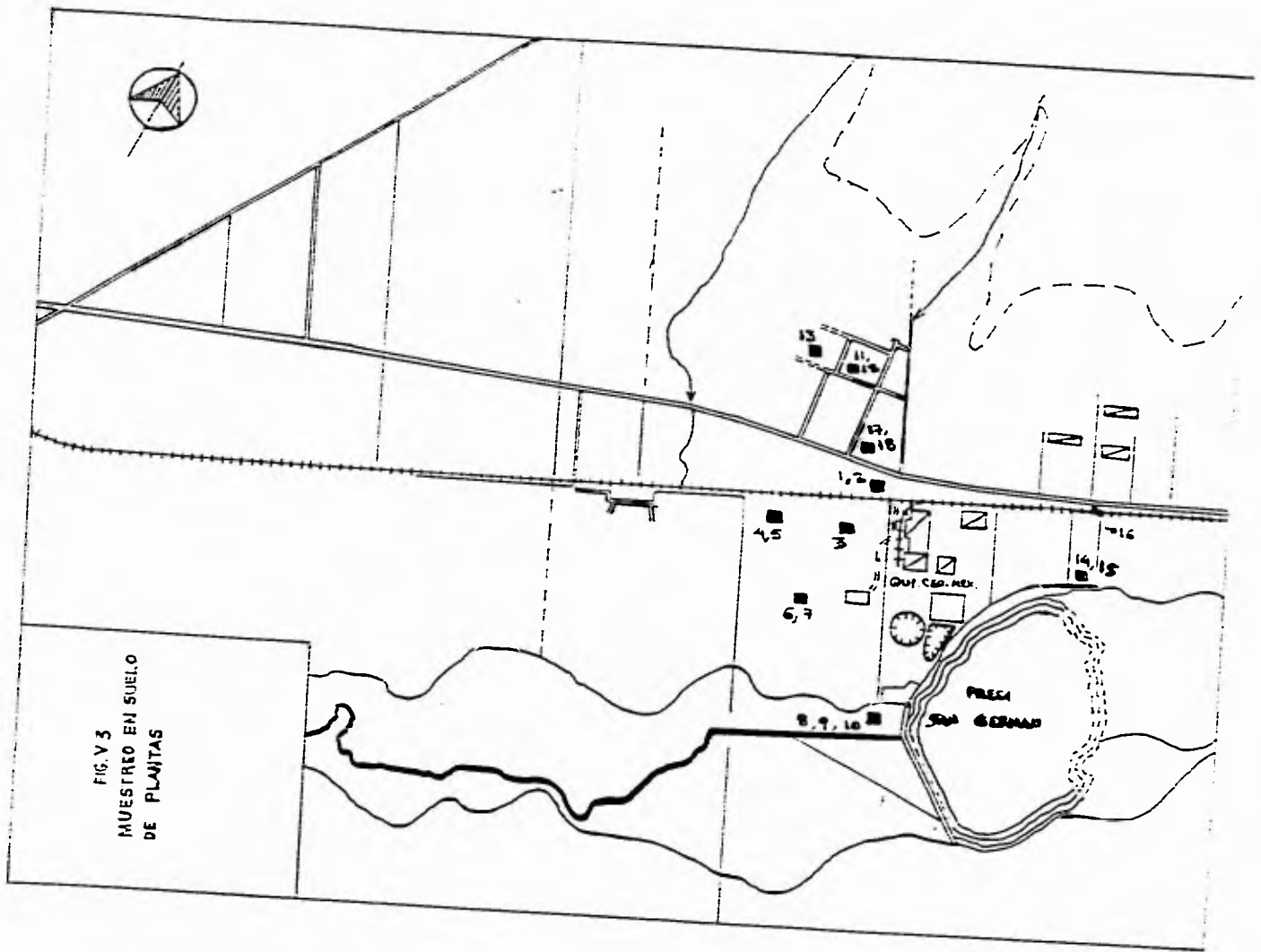
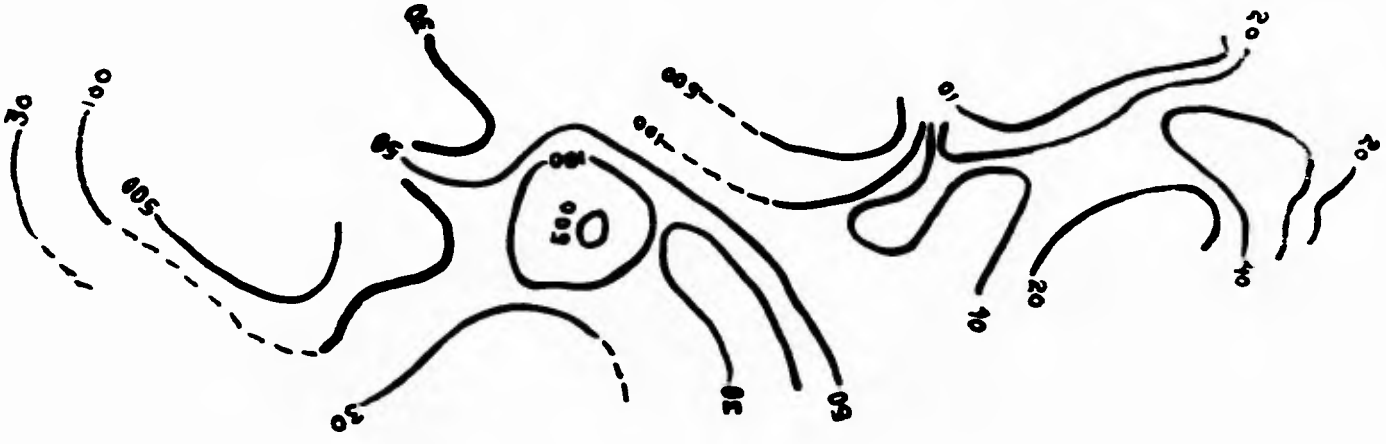


FIG. V 3
 MUESTRO EN SUELO
 DE PLANTAS



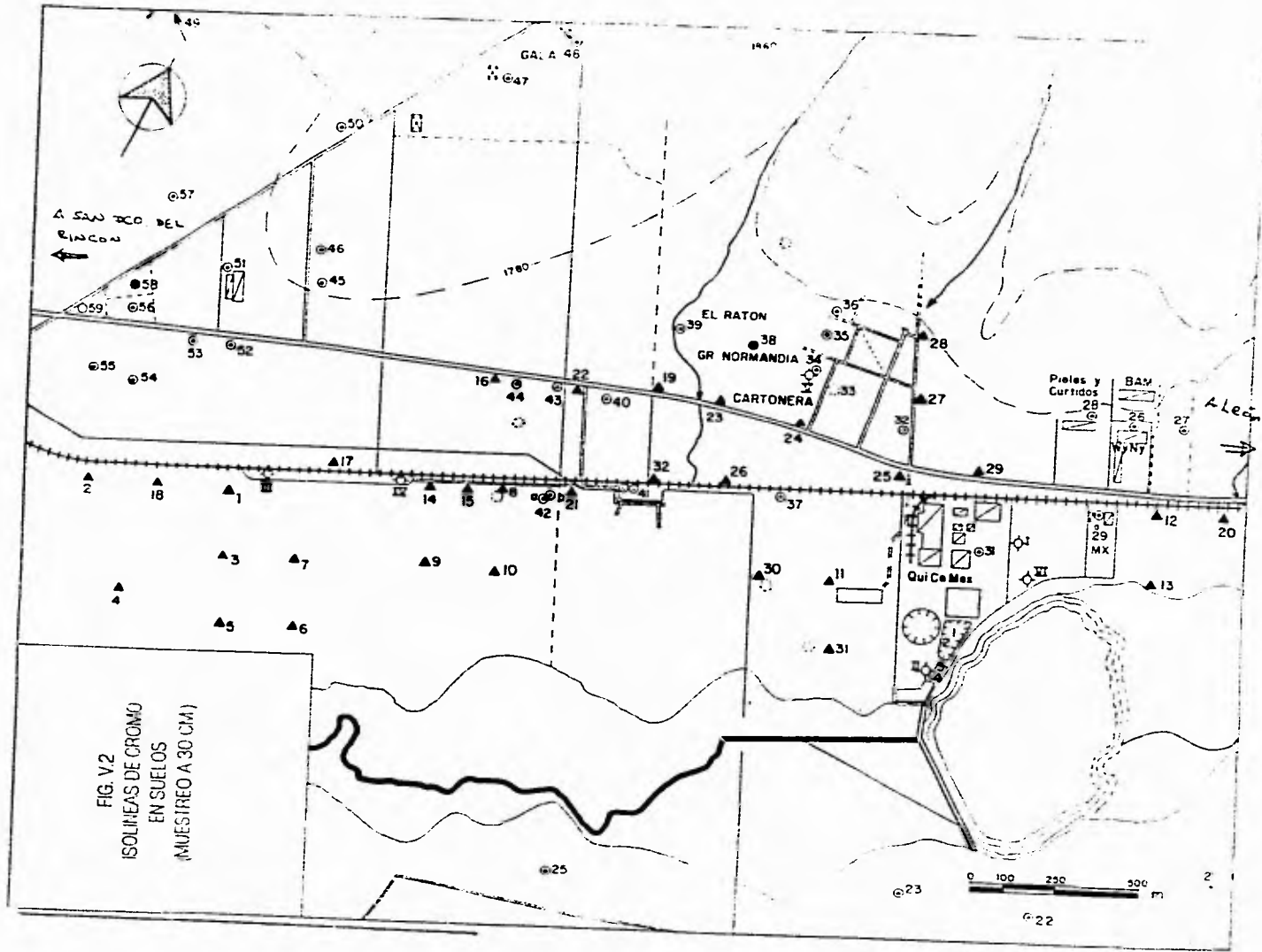


FIG. V.2
 ISOLINEAS DE CROMO
 EN SUELOS
 (MUESTREO A 30 CM)

V.2.- Metodología de Análisis

En la introducción del capítulo IV, se mencionó que la distribución de recursos o economía de asimilados requería de la destrucción del individuo.

Es por esto que se eligió para la puesta en disolución de la muestra la destrucción por vía seca; específicamente la denominada mineralización a elevadas temperaturas.

Se eligió, porque:

- Es rápida y efectiva en la destrucción de tejidos vegetales.

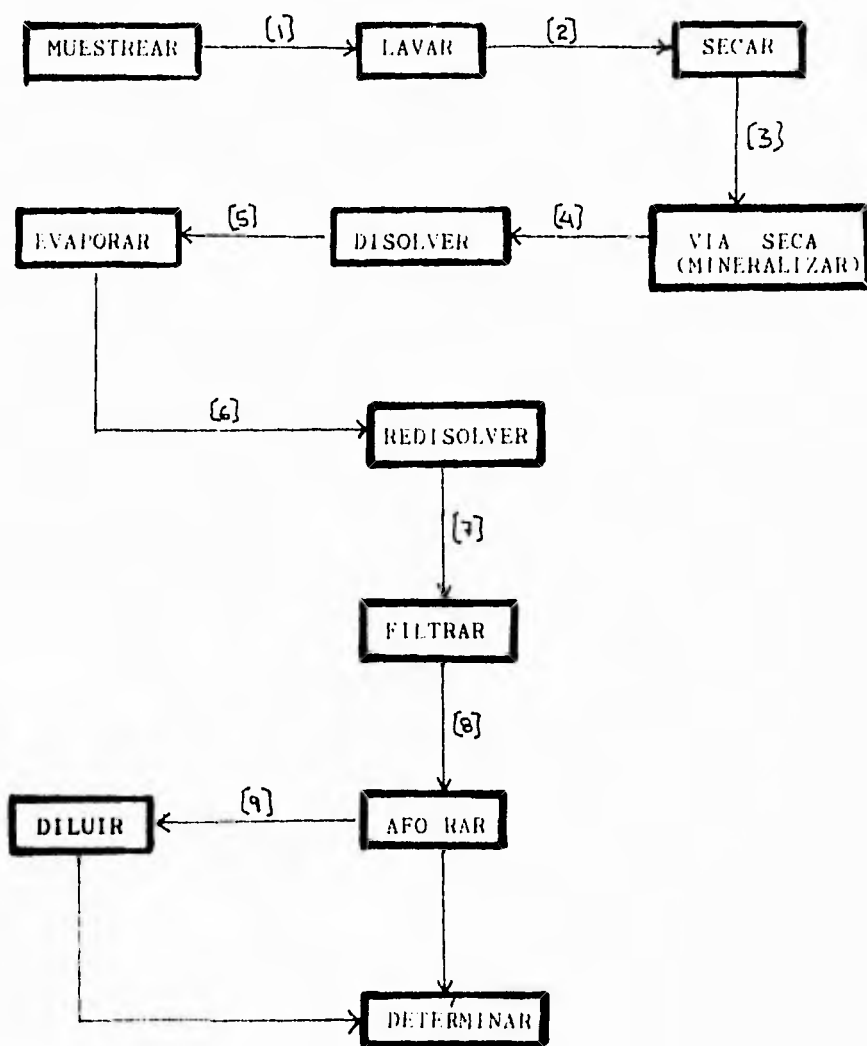
- El sitio donde se desarrolló el tema es un laboratorio de análisis químico de aguas y rocas y por tanto, acondicionado con los materiales, reactivos y equipo mínimo y común de cualquier laboratorio de este tipo.

- Opcionalmente pudo seleccionarse la vía húmeda como posible alternativa, pero en trabajos consultados parecidos al efectuado [26], se encontró que por esta vía se presentaban ebulliciones incontrolables, una vez que se llegaba a esta temperatura; lo que provocaba pérdida de muestra e inexactitud en las determinaciones.

Y además, también es muy tardada por requerirse una parrilla por cada muestra (región anatómica de cada planta) a analizar.

V.2.1.- Preparación de la muestra

La preparación previa se presenta a manera de recuadros:



- En el punto (1) , una vez que se tiene la muestra en el laboratorio, se limpian con una brocha, la tierra o polvo que puedan traer consigo las plantas.

Posteriormente con unas tijeras o navaja, se cortan las diferentes partes de la planta con el fin de separar las raíces, tallos y hojas.

Una vez separadas las partes, se subdividen cada una en pequeños trozos o fragmentos, y se lava cada sección con agua desionizada varias veces. En esta parte es conveniente hacer uso de un eubrebocas para utilizarlo como papel filtro en un filtro de tallo largo y retener así, los fragmentos al decantar.

Un segundo lavado se realiza con ácido nítrico al 10 % : esto se hace con la finalidad de remover el Cromo, porque se va a cuantificar el cromo interno (absorbido) y no el externo (depositado atmosféricamente) y después enjuagando varias veces con agua desionizada, hasta que el agua de lavado nuevamente sea de pH neutro.

- En el punto (2) , después del lavado, se coloca cada sección en un vaso de precipitado y se secan en estufa a 85-100 °C, durante 3-4 días. Posteriormente se pesan alrededor de 1 y 2 g de muestra. Lo que reste de muestra se guarda en sobre de papel estrasa.

- En el punto (3) , se realiza la calcinación en una mufla a una temperatura de 700 +/- 100 °C durante 10-12 horas. En todas las muflas, es difícil que se mantenga un valor determinado de temperatura y este caso no fuè la excepción. Es por eso que se da un intervalo de temperatura, puesto que fuè necesario estar encendiendo/apagando la mufla.

- En el punto (4) , se disuelven las cenizas con 5 ml de HNO3.
- En el punto (5) , se evapora a sequedad en baño María el ácido añadido.
- En el punto (6) , se añaden de 8-10 ml de ácido y se evapora nuevamente, pero sólo hasta la mitad del volumen.
- En el punto (7) , podría decantarse, pero esta operación es a grosso modo, muy inadecuada; por lo que se filtra la disolución anterior a través de una membrana de 0.45 µm en equipo Millipore y se lava el crisol con 10 ml de agua desionizada.
- En el punto (8) , se recibe el filtrado en matraz volumétrico de 25 o 50 ml y se afora con agua desionizada. Guardar la disolución en envase de plástico de 125 ml con tapa de rosca, previamente lavado con mezcla ácida (HNO3/HCl/H2O 1:3:4) y mantener en refrigeración hasta determinación del catión.
- En el punto (9) , se realiza la dilución correspondiente si la concentración de analito es muy alta y no cae dentro del intervalo del método elegido para cuantificar el metal.

Esto mismo se realiza para cada parte de la planta.

Todo el material usado debe estar limpio y enjuagado con mezcla ácida, puesto que el material es también usado para otros análisis inorgánicos por parte del personal del laboratorio.

Respecto a la calcinación, como se trata de un sistema abierto, para disminuir las posibilidades de contaminación, se colocaron en la mufla (horno modelo 6000 subsidiary of syborn) la raíz, tallo y hoja de una sola especie de planta/calcinación.

V.2.2.- Determinación cuantitativa

Una vez que se tiene al analito en disolución, ya puede cuantificarse por polarografía (A), espectroscopia-absorción atómica-(B) o espectrofotometría (C).

El método espectrofotométrico fué el elegido para utilizarlo en este trabajo por su sencillez, bajo costo en reactivos y del equipo (p.ej. comparado con el de absorción atómica), alta precisión y bajo límite de detección.

Existe otro método muy confiable, que es el que utilizó Cary.Allaway y Olson [19] al medir la radiactividad de ^{51}Cr por Espectrofotometría de rayos γ en raíces y partes aéreas. Empero, este método está fuera del alcance de la mayoría de los laboratorios de análisis químico en México.

Posiblemente en proyectos de colaboración con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, podrían realizarse éste tipo de análisis.

Por el método espectrofotométrico [28]:

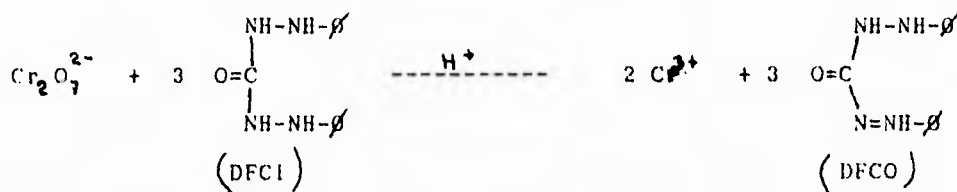
- Se determina Cr(VI) en solución acuosa, mediante una reacción colorida que presenta un pico máximo de absorción en la región visible de 540 μm .

- El color (complejo rojo-violeta) es desarrollado en solución acuosa y en medio ácido con syn-difenilcarbazida.

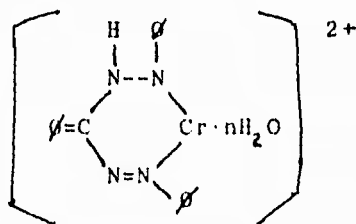
- Límite de Detección: 0.005 mg/l.

- Interferencias: Pueden interferir Hierro 1000 mg/l; Vanadio 4mg/l; Molibdeno y Mercurio 200 mg/l. Si están en exceso, deben ser removidos o convertidos a complejos no interferentes.

- El reactivo es un ligante (L) orgánico llamado 1,5-difenilcarbazona (DFCI). La reacción va precedida de una oxidación del reactivo (DFCO) y reducción del cromo, cuyos productos forman el complejo colorido.



El Cr(III) y la difenilcarbazona (DFCO) recién formados producen el complejo colorido de tipo catiónico.



La explicación de que el Cr(III) obtenido por la reducción del Cr(VI) por la DFCI para poder formar el complejo con la DFCO, se basa en que la reacción de coordinación entre el Cr(III) y la DFCO ocurre inmediatamente a la reacción de oxido-reducción del complejo parcial asociado [Cr(VI)-DFCI] y en el cual ocurre la transferencia de electrones.

V.2.3.- Equipo y material utilizado

Equipo utilizado:

- Espectrofotómetro manual, modelo PM2DL, Zeiss.
- Balanza analítica, estufa y baño maría comunes.

Material de vidrio:

- Volumétrico y graduado.

Reactivos:

- Acido nítrico (HNO_3), reactivo grado analítico.
- Acido sulfúrico (H_2SO_4), reactivo grado analítico.
- Acido clorhídrico (HCl), reactivo grado analítico.
- Dicromato de potasio (K_2CrO_6), reactivo grado analítico.
- Syn-difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), reactivo grado analítico.
- Agua desionizada.

- Solución stock de cromo: Disolver 141.4 mg (o 70.7 mg) de K_2CrO_7 anhidro en agua desionizada e.b.p. 1000 ml (o 500 ml). La concentración de esta solución es de 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

- Solución estándar de cromo: Tomar una alícuota de 10 ml de la solución stock de cromo y llevar a 500 ml. La concentración de esta solución es de 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

- Solución reactivo de syn-difenilcarbazida: Disolver 100 mg (o 10 mg) de difenilcarbazida en 50 ml de etanol (o 20 ml). Aparte, disolver 20 ml de H_2SO_4 (o 8 ml) en 180 ml de agua (o 72 ml). Mezclar y mantener en refrigeración.

Procedimiento de la cuantificación:

- Curva estándar: Tomar alícuotas de 25.0, 15.0, 10.0, 10.0 y 5.0 ml de la solución estándar de cromo y diluirlas a 50.0, 50.0, 50.0, 100.0 y 100.0 ml **respectivamente** con agua desionizada. Así, se obtienen soluciones con concentración de 0.5, 0.3, 0.2, 0.1 y 0.05 $\mu\text{g/ml}$ de cromo.

- Utilizar 25 ml de cada solución anterior y de cada muestra. Añadir 2.5- 3.0 ml de solución reactivo de difenilcarbazida y mezclar para permitir el desarrollo de color (complejo rojo-púrpura).

Leer la absorbancia de las muestras y estándares entre los 5 y 10 minutos después de haberse desarrollado el color.

La lectura se realiza a una longitud de onda de 540 nm, en una celda de longitud de 1 cm. Trazar la curva de la absorbancia en función de la concentración.

V.3.- Gráficas y resultados

Los resultados reportados corresponden a la parte de la(s) plantas que presentaron reacción colorida detectable.

MTRA= Muestra ; DLON= Dilución para la lectura (aforo/alícuota) :

C STD= Concentración estándar ; C INDA= Concentración interpolada ; Vo= Volumen en que se disolvieron las cenizas.

Gráfica 1

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No.de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)
0.05	0.5	6.3	0.130	1.0208	50/5	50	Hoja (2)	62.7
0.1	4.3							
0.2	11.6							
0.3	18.6							
0.5	32.4							

Cálculo: $(0.130 \text{ g/ml})(50/5)(50 \text{ ml}) = 65 \mu\text{g}$ de Cr

$$\begin{array}{r} 65 \mu\text{g} \text{ ---- } 1.0208 \text{ g} \\ X \text{ ---- } 1.0 \text{ g} \end{array} = X = 62.67 \mu\text{g/g muestra}$$

El cálculo para las demás muestras se realiza de igual manera.

Gráfica 2

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No.de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)
0.05	0.4	8.5	0.157	0.8481	----	50	11	9.2
0.1	4.3							
0.2	12.0	12.1	0.202	0.5581	50/5	50	Raíz (2)	180.9
0.3	19.6							
0.5	33.9							

Grafica 3

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No. de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)	
0.05	0.3	10.6	0.187	1.0043	----	50	Hoja (18)	9.3	
0.1	4.1								
0.2	11.6		21.1	0.332	0.8801	----	50	Hoja (17)	18.9
0.3	19.0								
0.5	33.0								

Grafica 4

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No. de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)
0.05	0.2	9.4	0.180	1.6153	100/10	25	Raiz (16)	27.8
0.1	3.7							
0.2	11.1	10.2	0.190	1.3480	100/10	25	Tallo (3)	35.2
0.3	18.4							
0.5	32.4	10.9	0.200	1.8333	----	25	Tallo (16)	2.7

Grafica 5

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No. de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)
0.05	0.4	3.0	0.082	3.5774	50/5	25	Hoja (5)	5.7
0.1	4.0							
0.2	11.5	4.6	0.150	3.1564	50/5	25	Tallo (6)	11.9
0.3	18.9							
0.5	33.3	5.4	0.117	2.6189	----	25	Tallo (8)	1.1
		8.5	0.160	1.8251	50/5	25	Tallo (3)	21.9
		10.5	0.187	2.7974	50/5	25	Rama (5)	16.7
		28.9	0.440	2.5206	----	25	Hoja (18)	4.4

Grafica 6

C STD ($\mu\text{g/ml}$)	A STD	A MTRA	C INDA ($\mu\text{g/ml}$)	PESO (g) MTRA	DLON (ml/ml)	Vo (ml)	No. de MTRA	C ($\mu\text{g/g}$)
0.05	0.2	2.8	0.080	2.2943	50/10	25	Tallo (16)	4.3
0.1	4.1							
0.2	11.5	6.1	0.125	2.2821	50/10	25	Hoja (8)	6.8
0.3	18.6							
0.5	32.0	8.8	0.165	3.2523	----	25	Fruto (5)	1.3
		29.1	0.450	2.2943	----	25	Tallo (16)	4.9

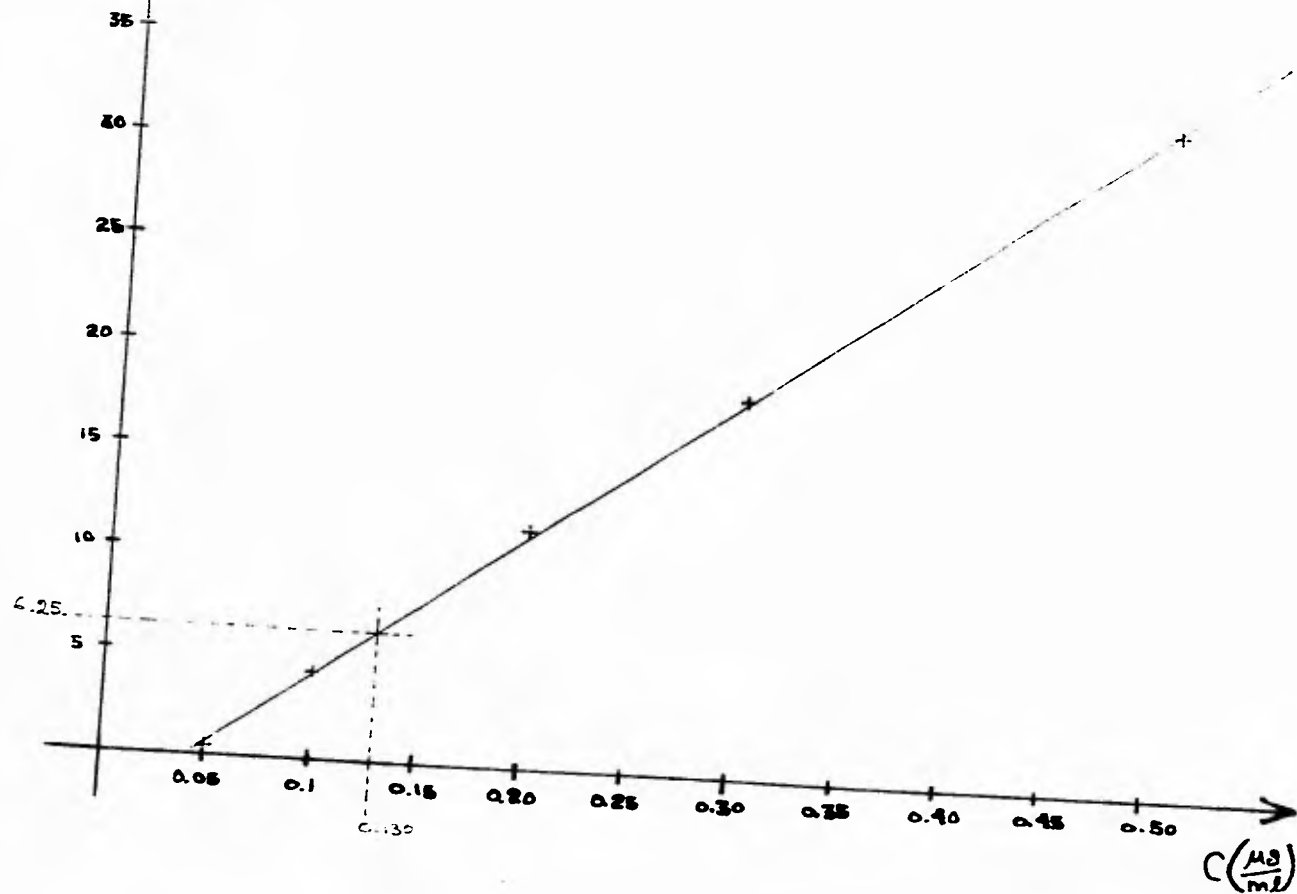
En suma, los resultados son mostrados de manera conjunta en la tabla V.2.

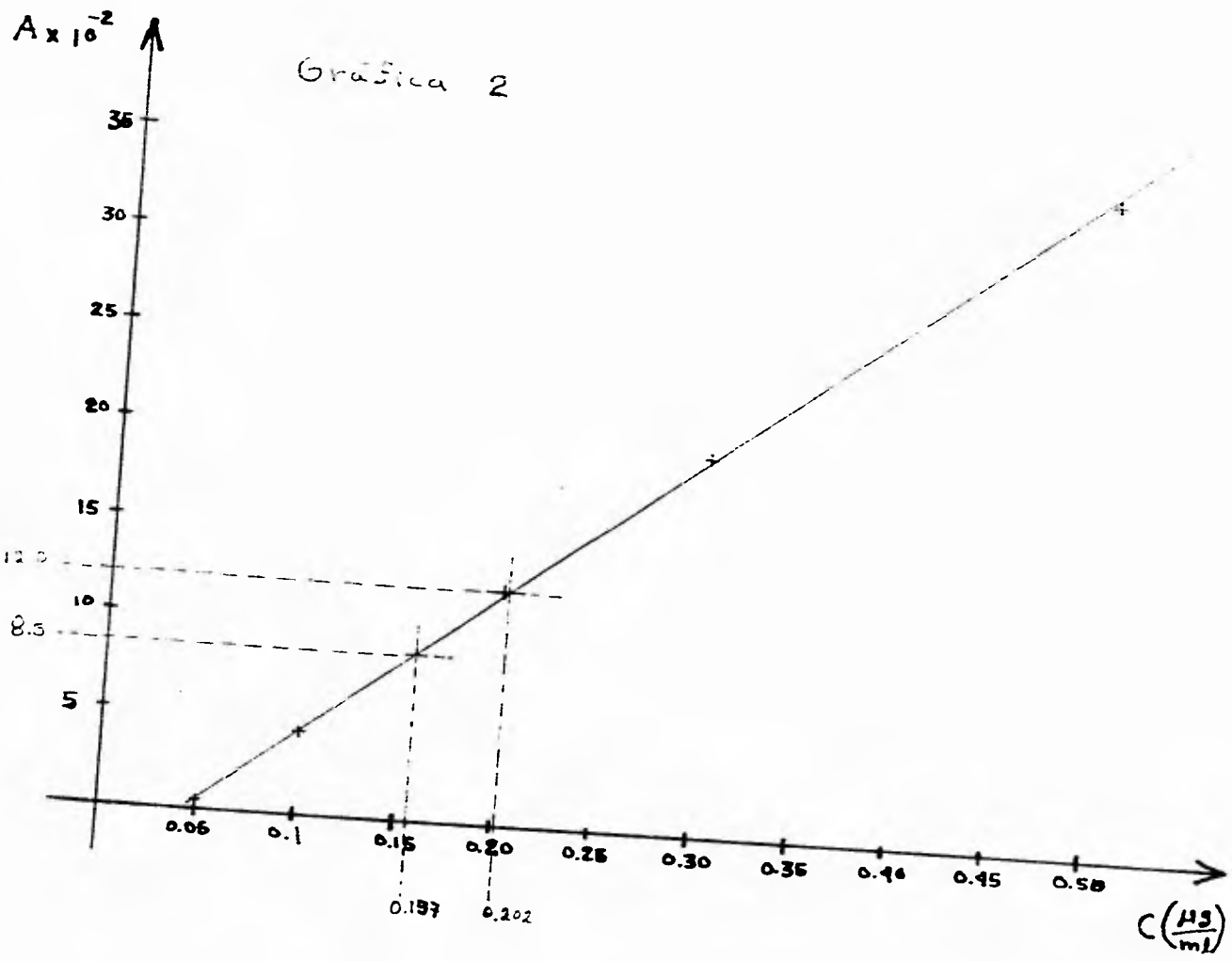
ESPECIE	LOC. MAPA fig. V.3	Cromo (ppm)
<i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(1).....	n.d.
<i>Jatropha urens</i> (mala mujer).....	(2).....	Raíz, 180.9 Hoja, 63.7
<i>Pallium</i> sp (pasto seco, corto).....	(3).....	Tallo, 35.2 21.9
<i>Muhlenbergia macroura</i> (zacate).....	(4).....	n.d.
<i>Acacia schaffneri</i> (huizache).....	(5).....	Rama, 16.7 Hoja, 5.7 Fruto, 1.3
<i>Pallium</i> sp (pasto seco, corto).....	(6).....	Tallo, 11.9
<i>Castilleja tenuiflora</i> benth (mirto de campo)....	(7).....	n.d.
<i>Leucophyllum frutescens</i> (ceniza).....	(8).....	Tallo, 1.1 Hoja, 6.8
<i>Sinapis alba</i> (mostaza).....	(9).....	n.d.
<i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(10).....	n.d.
<i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(11).....	Raíz, 9.2
<i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(12).....	n.d.
<i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(13).....	n.d.
<i>Pallium</i> sp (pasto verde, corto).....	(14).....	n.d.
<i>Triticum aestivum</i> (trigo).....	(15).....	n.d.
<i>Pelargonium</i> sp (pasto seco, largo).....	(16).....	Raíz, 27.8 Tallo, 2.7 4.3 4.9
<i>Solanum tuberosum</i> (papa, afectación).....	(17).....	Hoja, 18.9
<i>Solanum tuberosum</i> (papa, cartonera sauna).....	(18).....	Hoja, 4.4 9.3

Tabla V.2.- Cromo en plantas muestreadas

$A \times 10^{-2}$

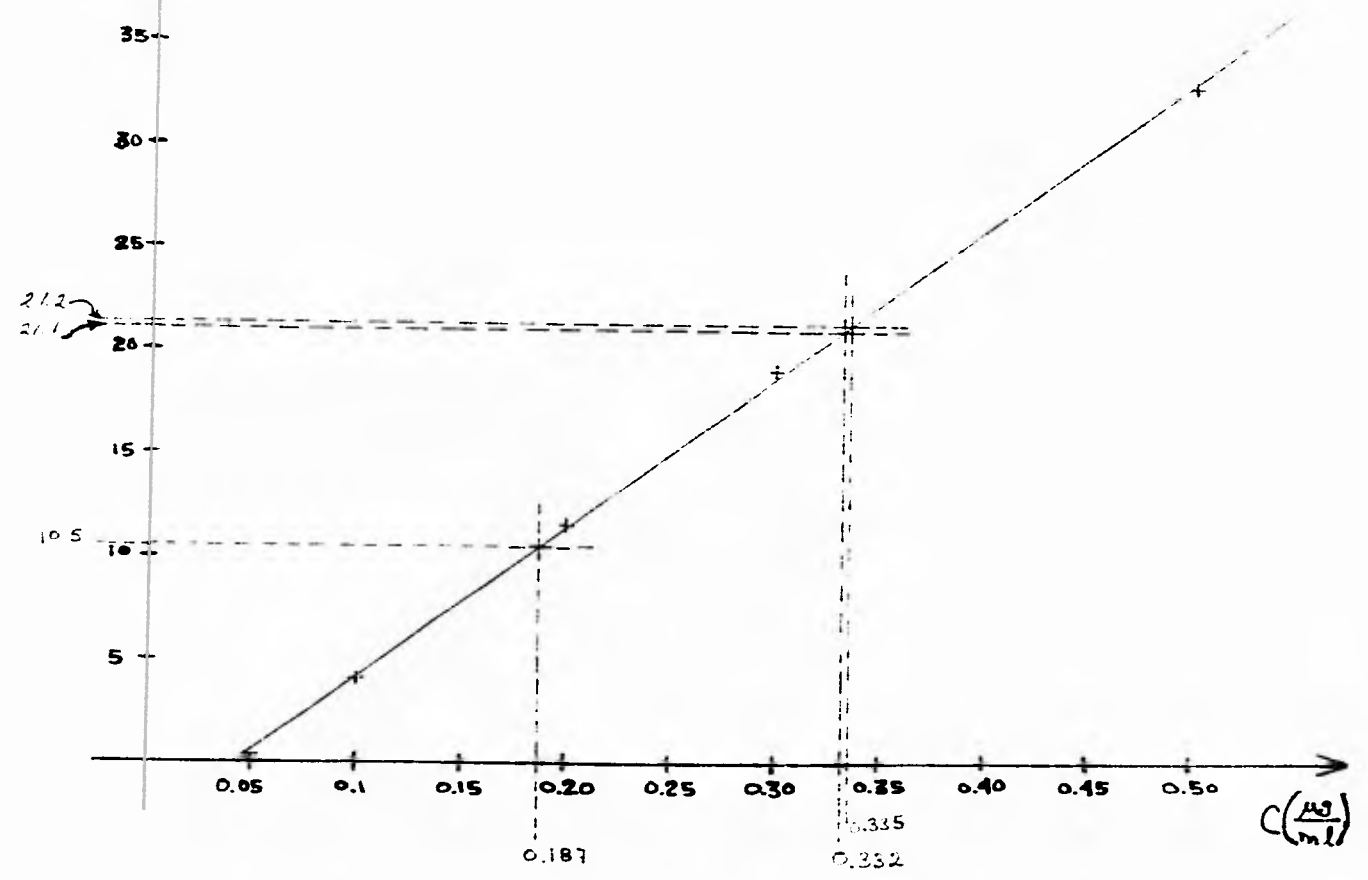
Gráfica 1



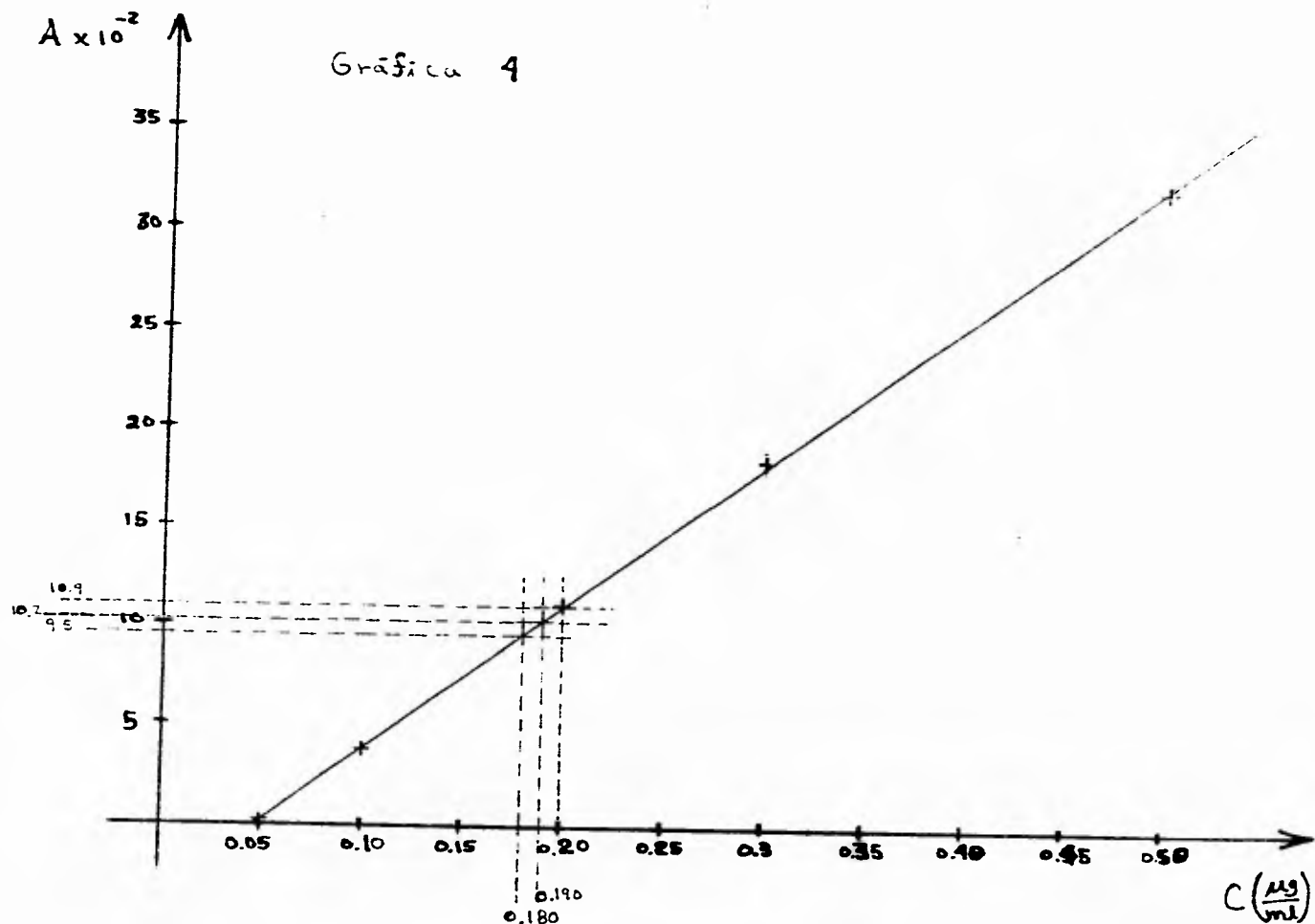


$A \times 10^{-2}$

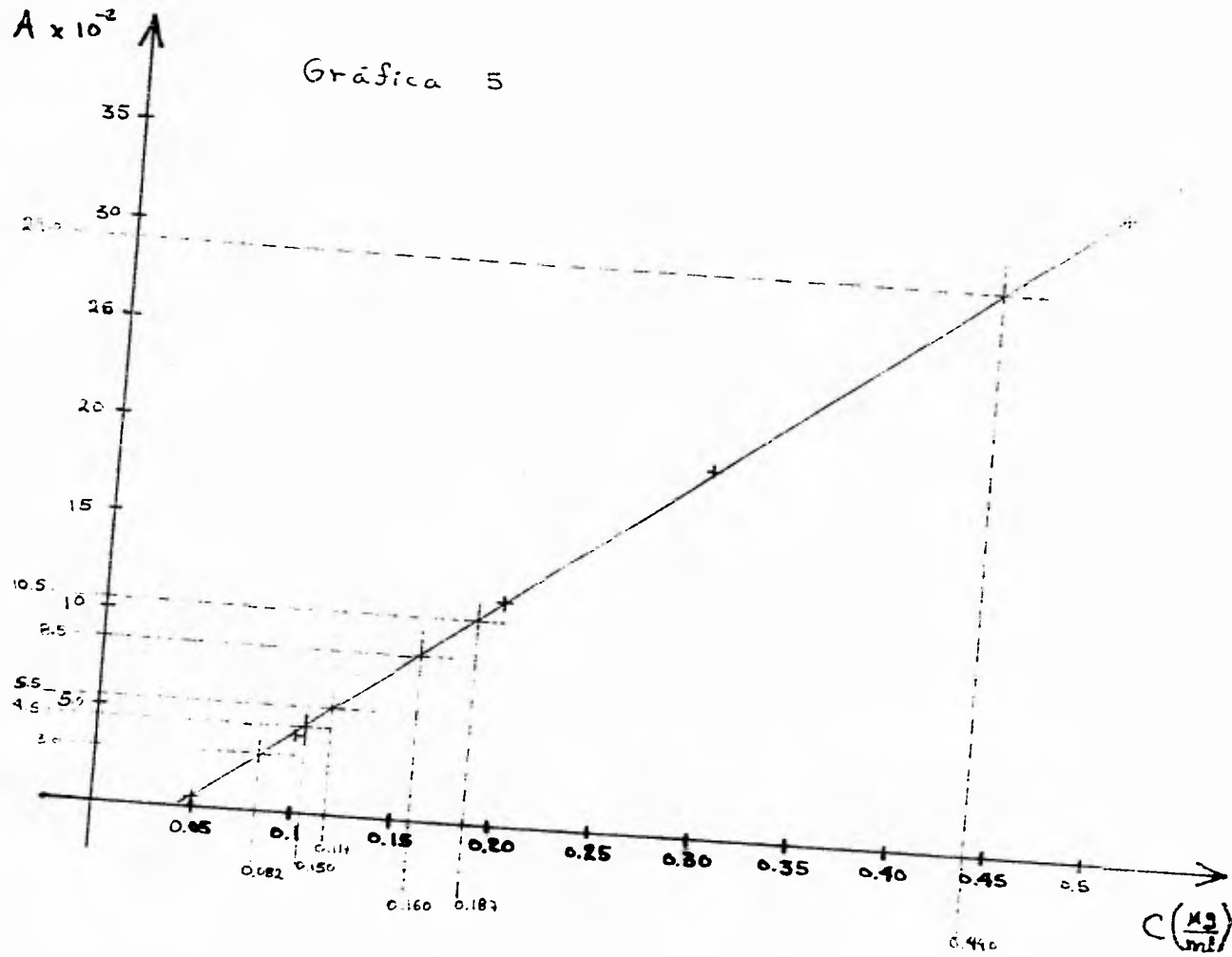
Gráfica 3



Gráfica 4

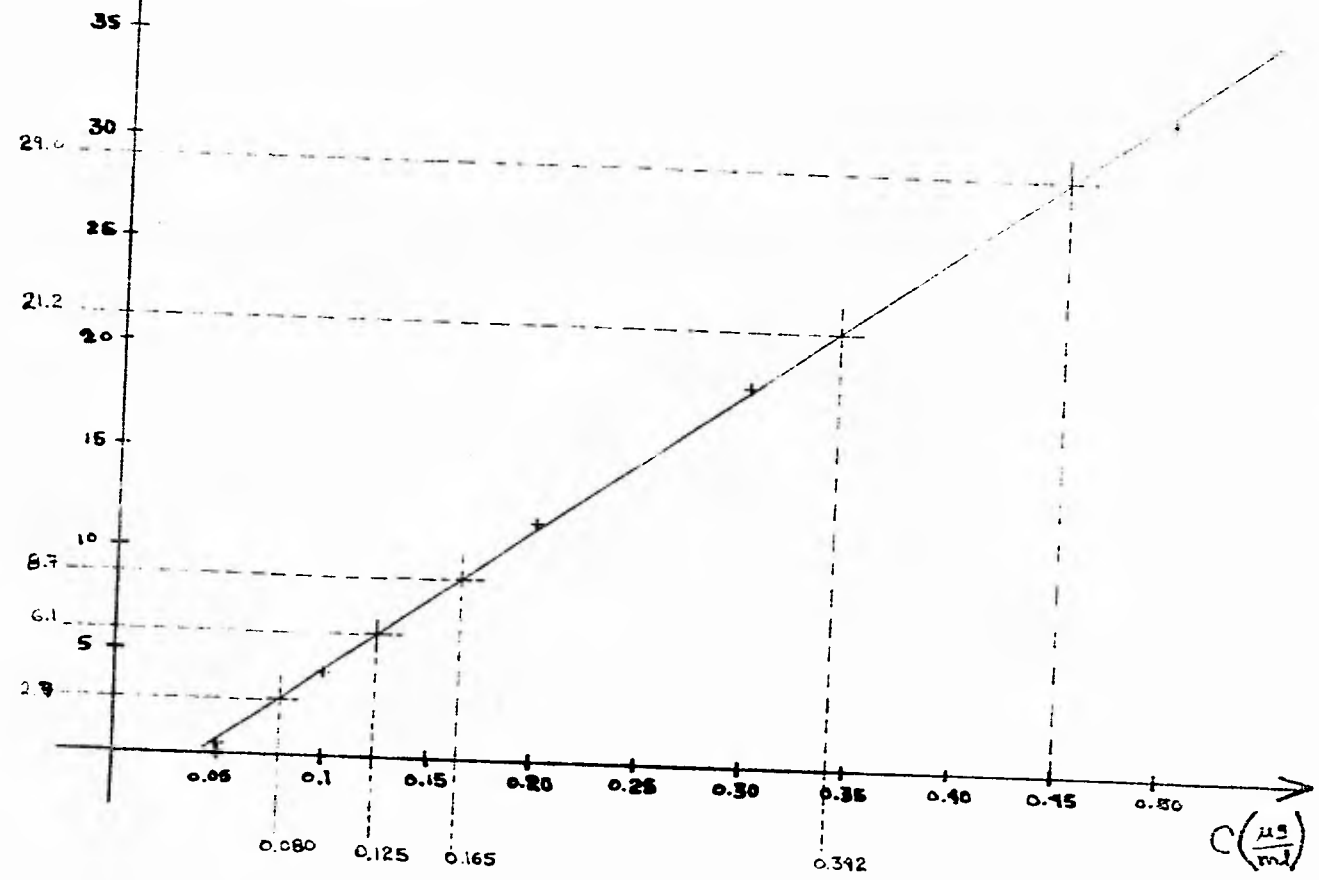


Gráfica 5



$A \times 10^{-2}$

Gráfica 6



V.4.- Discusión de resultados

Los resultados obtenidos representan:

A) Una distribución relativa del elemento cromo, en cada especie vegetal. Relativa porque los metales son poco móviles dentro de la planta, una vez que son depositados en algún órgano (en el proceso de absorción y "translocalización") y que esta depositación, no es homogénea en las regiones anatómicas de la planta (sección II.3.1).

Por ejemplo, en la especie huizache (5) se observa claramente como se distribuye el elemento: una mayor cantidad en rama y una disminución hacia las hojas y el fruto respectivamente. Lo mismo se observa para pasto seco (16) y mala mujer (2).

Esto indicaría que a medida que se avanza hacia las partes aéreas de una planta, disminuye la distribución de un elemento metálico, habiendo mayor depositación en la raíz (sí es que hay absorción del metal). Esto se observa en raíz de trigo (11), raíz de pasto seco(16) y raíz de mala mujer (2).

B) La capacidad de cada planta de absorber el elemento cromo, sin considerar el estado de oxidación en que se encuentre el elemento en la masa del suelo, disolución del suelo y rizósfera del entorno de cada planta.

Esto es, de las especies muestreadas, la especie mala mujer(2), tendría mayor capacidad de absorción, lo que no implica que no pueda haber otras de mayor capacidad de absorción en la zona, como lo serían las especies mayores (árboles, matorrales y arbustos de gran tamaño). Y todavía habría que determinar, si lo son por mayor capacidad o si lo son por mayor tamaño (mayor profundidad y extensión radicular de raíces).

* * * * *

Respecto a las demás partes aéreas (hojas y tallos) del resto de las plantas muestreadas que no presentaron concentración detectable del cromo: se podría explicar debido a la buena capacidad de retención de la "barrera de translocalización" entre la raíz y las partes aéreas de la planta (sección III.1.2); pero, en cuanto a la raíz..... ¿porqué no se detectaron concentraciones de cromo en las raíces del resto de las plantas muestreadas, si teóricamente se planteaba que así ocurría (sección III.1.2)?

Lo primero que puede pensarse es que no hay absorción de cromo en la capa superficial de las raíces o que no se presenta o que no existe Cr(III) o Cr(VI), disponible (soluble) de ser absorbido por las plantas muestreadas.

En este punto, es conveniente comparar los sitios de muestreo de las plantas y las concentraciones en suelo de la zona local de Química Central, obtenidos en el segundo estudio del evaluación del impacto ambiental (2) ya presentados anteriormente (sección V.1.1).

Loc. fig.V. 2	Cr total (ppm)	Cr(VI) (ppm)	Loc. Planta fig.V. 3	Cromo detectable en planta (ppm)
32	S 12.49 P 12.5	n.d. n.d.	(17), (18)	(17)=Hoja papa:afert., 18.9 (18)=Hoja papa:cart., 4.4, 9.3
35	S 17.48 P 10.90	n.d. n.d.	(12), (13) (11)	(11)=Raíz trigo, 9.2
37	S 50.54 P 8.10	n.d. n.d.	(4), (5)	(5)=Rama huizache, 16.7 Hoja huizache, 5.7 Fruto huizache, 1.3
11	S 203.1 P 23.8	0.142 0.052	(6), (7)	(6)=Tallos pasto seco; corto, 11.9
13	S 4860 P 5963	n.d. 0.044	(14), (15)	-----
25	S 488.2 P 200.9	0.81 1.72	(1), (2), (3)	(2)=Raíz mala mujer, 180.9 Hoja mala mujer, 63.7 (3)=Tallos pasto seco; corto, 35.2, 21.9
29	S 484.9 P 1205	0.321 0.825	(16)	(16)=Raíz pasto seco; largo, 27.8 Tallos pasto seco; largo, 2.7, 4.3, 4.9
31	S 394.4 P 42.6	0.153 0.023	(8), (9) (10)	(8)=Tallos ceniza, 1.1 Hoja ceniza, 6.8

Tabla V.3.- Puntos de muestreo en suelo con muestreo de plantas.

S= Somero ; P= Profundo a 30 cm.

- Como puede observarse en la tabla V.3, las plantas 5, 11, 17 y 18 presentaron un intervalo de concentraciones de Cr(III) de 1-19 ppm ; puesto que en el análisis, las muestras durante la calcinación se someten a una oxidación y todo el Cr(III) se ha convertido a Cr(VI) y los puntos de donde se tomaron no presentan Cr(VI) disponible de ser absorbido.

- Las plantas 11 y 13, representan diferencias en la capacidad de absorción, pero no de especie sino de individuos de la misma especie; puesto que una planta si retiene cromo en la raíz y otra no.

Esto podría atribuirsele a la llamada *variabilidad biológica* de cada individuo, pero habría que confirmarlo repitiendo el muestreo en este punto.

- Las plantas 1, 13 y 14 (no detectables) en comparación con las plantas 3, 6 y 16 (sí detectables, presentan esta diferencia porque las segundas ya terminaron su ciclo biológico de crecimiento (ya están secas) habiendo acumulación del metal por la escasa actividad metabólica -metales difíciles de remover, una vez que son depositados en la planta-; ó por el contrario, como ya se termino la actividad metabólica, la "barrera de translocalización" ubicada entre la base del tallo y la raíz, así como el tejido protector de las puntas de las raíces y las paredes de los "pelos radicales" (sección II.3) están "disminuidos" y debido a esto, habría un "libre acceso del elemento hacia la planta.

Las plantas 2, 3, 6, 8 y 16, presentaron un intervalo de concentraciones variable de Cr total = [Cr(III) + Cr(VI)]; aunque los puntos en donde se muestrearon las plantas presentan concentraciones de Cr(VI) < 1 ppm ; lo que posiblemente indicaría que las concentraciones de Cr(VI) en suelo no serían significativas para fines de absorción vegetal, en comparación con las concentraciones de Cr(III) en los mismos puntos. Sin embargo, con el modelo de investigación planteado en este trabajo, no es posible confirmar esta premisa.

Además, no se tienen reportes actuales acerca de si la absorción se presenta de igual manera con Cr(III) -que se realiza en forma de complejos en la superficie de la raíz (sección III.1.2)- que con Cr(VI).

Pero todo parece indicar que para que se absorba Cr(VI), tiene que haber una reducción a nivel de la raíz superficial (pelos radicales); en la disolución del suelo o en la rizósfera.

Para confirmar, ampliar y dilucidar, éste y otros puntos (p.ej. la posibilidad de oxidación del Cr(III) a Cr(VI) por las raíces, independientemente del Cr(VI) disponible o no, en algunos sitios); propongo lo siguiente:

1) Para evaluar el movimiento del cromo en cualquiera de sus dos estados de oxidación por entre la rizósfera y sus cambios en los valores de pH alrededor de la raíz; un sistema parecido al mostrado por Youssef y Chino [14] que es la rizos-caja y que utilizaron para indagar el movimiento de Zn, Mn y Fe. Brevemente el sistema consiste en:

Una caja con suelo, fertilizado o no, dividido en diversos compartimientos diferentes en espesor y separados por una malla de nylon con poro $< 25 \mu\text{m}$ y en el compartimiento central, trasplantar semillas (previamente germinadas) de determinada planta y dejar crecer ahí, bajo condiciones controladas de luz, agua y temperatura.

Después de determinadas semanas de crecimiento, el suelo de cada compartimiento es analizado por A.A.

En el caso del cromo, el suelo tendría que ser tomado directamente de la zona a estudiar.

ii) Para cuantificar el contenido de Cr(VI) absorbido: lo que podría realizarse es medir el incremento de cromo total mediante adiciones de Cr(VI) al suelo de la zona o directamente en la rizos-
caja.

Aunque al hacerlo así, se tendría la desventaja de que al no establecerse condiciones de *concentraciones normales* de exposición, podría "forzarse" el resultado (*capacidad de absorción*). Es decir, que se creen condiciones para que el fenómeno causa-efecto, suceda en un determinado tiempo y que puedan los resultados no corresponder en forma paralela; al comportamiento, ruta o progreso normal, que debiera producir el agente químico sobre el sistema biológico elegido en condiciones normales de exposición.

VI.- CONCLUSIONES

Se cumplieron los siguientes objetivos:

- Crear una metodología adecuada de determinación de Cr, acorde a la capacidad, equipo y material de laboratorio donde se desarrolló dicho estudio y aplicable a futuros muestreos en la zona.

Esto sí fue factible realizarlo porque en la técnica (vía seca) aunque la preparación de la muestra es laboriosa, no requiere de material costoso. Sin embargo, para el caso de repetir o de continuar el muestreo y evitar el costo por transportación, a la zona de estudio (León, Gto.) y de ahí, hasta el laboratorio de análisis (IGF, UNAM, D.F.); se recomienda realizar el análisis en un laboratorio-departamento, creado de manera exclusiva en la propia empresa o realizarlo en alguna institución educativa cerca de la zona, previo convenio empresa-institución.

- Revisar en forma somera, la situación actual del impacto ambiental -sobre vegetales- que prevalece en la región en estudio.

Este objetivo se cumplió sólo parcialmente, porque en primera instancia, a nivel macroscópico, no se observa en ninguna de las plantas muestreadas daño alguno en la superficie de cada órgano funcional. Y para poder evaluar en su totalidad, desde el punto de vista vegetal, el impacto ambiental es conveniente ampliar el muestreo, ya que se observaron diferencias entre individuos de la misma especie en el mismo lugar.

También es deseable, para futuros estudios, aumentar las variables en el diseño del análisis experimental.

Es decir, hacerlo más complejo, p.ej. si se parte de la base de una mayor depositación del elemento en raíz, entonces realizar un análisis para el tipo de raíz (profundidad, extensión radicular y grosor) lo que implicaría periodos de siembra sucesivos y es en este punto donde es muy factible el uso del sistema de rizos-caja.

- Hacer patente la necesidad de prolongar los estudios relacionados con vegetales (poco estudiados) dentro del marco de contaminación ambiental, por los que atraviesa actualmente la industria.

Con una simple visualización de lo que es la *dinámica* de un agente químico a través de un medio ambiente, se hace ya patente este tipo de estudios y sólo cabe mencionar que en las próximas décadas, el reto en el área de control ambiental, será el desarrollo de técnicas confiables en la evaluación de una exposición como una segunda opción en la estimación de un riesgo químico ($R = f(\text{efecto, exposición})$).

Esto evitara la necesidad de hacer uso de experimentos toxicológicos. Es decir, sin esperar a la manifestación y/o magnitud (cualquiera que sea) del efecto en el ambiente o sistema biológico elegido, al producirse una exposición.

Los objetivos que No se cumplieron fueron:

- Poner a punto mejoras en las técnicas de mineralización de las muestras biológicas utilizadas.

En efecto y puesto que se trata de un primer 'monitoreo', lo que procedió a realizarse en el análisis, fué aplicar una técnica ya conocida en la preparación de muestras biológicas, utilizada para cuantificar otros elementos como: Fe, Ca, Mn, Zn, etc.

Y no se aplicó la metodología con la finalidad de hacer más confiable la técnica; p.ej. Radmila, Mojca y Janez [41] informan que en la mineralización por la vía seca, sería más conveniente hacer uso del ácido fluorhídrico (HF) para mejorar la recuperación de cromo de la superficie del crisol (remoción del sílice).

Empero, todavía no está muy clara la cantidad y tiempo que sería suficiente añadir para tener una recuperación del 100 % (para lo cual reportan una eficacia del 5% respecto a una recuperación sin añadir HF) y además, la disolución resultante tiene que poseer la estabilidad suficiente para que no existan interferencias en cualquier tipo de determinación.

Este punto también daría lugar a otros estudios continuados en relación a este mismo tema desarrollado (temas de tesis).

- Correlacionar las concentraciones de cromo en vegetales con los contenidos de cromo en suelo, en función de la especie y órgano de cada planta.

La correlación sí es muy factible realizarla, pero sólo en función de una distribución general (raíz, tallo, hoja y fruto) del elemento, en una planta cualquiera en el entorno de la empresa. Pero, no fué posible cuantificar la capacidad de una especie como tal, respecto a otra, en función de sus propios órganos.

P.ej. En la sección de discusión de resultados, se planteó que la raíz de mala mujer(2) retiene mayor cantidad de cromo que las otras raíces de las plantas muestreadas y que esto habría que confirmarlo repitiendo el muestreo.

Para poder hacer esto y confirmar la capacidad de absorción, se debe de tener la condición de una exposición homogénea o tener un crecimiento de las plantas a comparar, en condiciones controladas de concentración (iguales) del elemento cromo.

7

Por último, en base a lo expuesto en este trabajo y a la bibliografía consultada (en donde todos los autores coinciden y convergen en un punto), cito lo siguiente:

Que las concentraciones de elementos metálicos -incluyendo al cromo- en plantas, pueden ser correlacionados con las propiedades geoquímicas del suelo sobre las cuales ellas crecen".

Esto es, sobre suelos naturales: abonados; de riego; contaminados accidental o planeadamente (rellenos sanitarios); artificiales (tomados de suelo natural) en laboratorios o invernaderos (huertos) bajo condiciones controladas. Y también aquellos sistemas que no son propiamente suelos, pero que hacen la misma función de soporte, fuente de nutrimentos y conservación; como lo serían las denominadas "soluciones cultivo" en tanques o recipientes (ollas) de almacenamiento.

VII.- BIBLIOGRAFIA

[1].- Rodriguez, C.R., Armienta, H.M.A. y col., Estudio Hidrogeoquímico y Modelación Matemática del Acuífero del Río Turbio para Definir las Acciones Encaminadas a Proteger de Contaminantes la Fuente de Abastecimiento de la Ciudad de León, Gto.

Instituto de Geofísica; UNAM, 1980.

[2].- Armienta, H.M. y Rodriguez, R.C., Investigación del Impacto Ambiental de la Dispersión de Compuestos de Cromo en el Área Occidental-Central del Valle de León, Gto.

Instituto de geofísica; UNAM, 1992.

[3].- Jorgensen, S.E. and Johnson, I., Principles of Environmental Science and Technology.

Elsevier, 1989.

[4].- Raque, R., Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals in the Environment.

Ann Arbor Science, 1990.

[5].- García, G.J., Contribución al Estudio de los Métodos analíticos Recientes Aplicados a la Determinación de los Contaminantes Ambientales.

Tesis Monográfica; UNAM, 1977.

69

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

[6].- Valcarcel, M. y Rios.A., La Calidad en los Laboratorios Analiticos.

Reverte, S.A., 1992.

[7].- Calvin, G., Chemistry, Man and Environmental Change.

Canfield Press & Sn. Fco., 1973.

[8].- Billings, W.D., Las Plantas y el Ecosistema.

Centro Regional de Ayuda Técnica. Agencia para el Desarrollo Internacional. Serie Fundamentos de Botanica. México, 1968.

[9].- Oosting, J.H., Ecologia Vegetal.

Aguilar, S.A.; Madrid, 1951.

[10].- Sposito, G., The Chemistry of Soils.

Oxford University Press; New York, 1989.

[11].- Medina, E., Introduccion a la Ecofisiologia Vegetal.

Programa Regional de desarrollo Cientifico y Tecnológico.
Monografía No.16; Washington, D.C., 1977.

[12].- Wild, A., Condiciones del Suelo y Desarrollo de las Plantas segun Russell. Mundi-Prensa; Madrid, 1992.

[13].- Alloway, B.J., Heavy Metals in Soils.

Halsted Press: John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1990.

[14].- Youssef, R.A. and Chino, M., Movement of Metals From Soil to Plant Roots.

Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 249-258, 1991.

[15].- Duffus, J.H., Environmental Toxicology.

Resource and Environmental Sciences Series, 1988.

[16].- Galvao, L.A. and Corey, G. Cromo.

Serie vigilancia No.5

Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud; OMS, 1987.

[17].- Madrid, M.J., El Impacto Sobre el Medio Ambiente por la Emision de Cromo Hexavalente: Muestreo, Mediciones y Control.

Tesis Monográfica; UNAM, 1978.

[18].- Earnshaw, A., Química de los Elementos de Transición.

Serie Oxford de Química.

El Manual Moderno, S.A.; México, 1977.

[19].- Cary, E.E. and Kubota, J., Chromium Concentration in Plants: Effects of Soil Chromium Concentration and Tissue Concentration by Soil.

J. Agric. Food Chem., 38(1); 108-114, 1990.

[20].- Cary, E.E., Allaway, W.H. and Olson, O.E., Control of Chromium Concentrations in Food Plants. 1. Absorption and Translocation of Chromium by Plants.

J. Agric. Food Chem., 25(2); 300-304, 1977.

[21].- Cary, E.E., Allaway, W.H. and Olson, O.E., Control of Chromium Concentrations in Food Plants. 2. Chemistry of Chromium in Soils and Its Availability to Plants.

J. Agric. Food Chem., 25(2), 305-309, 1977.

[22].- Rosas, P.I., Báez, P.A. y col., Cuantificación de Cromo en Suelo y Vegetales de una Zona Contaminada por Cromo Residual de Origen Industrial.

An. Inst. Biol., UNAM, 48, 1977.

Ser. Biol. Exp.(1): 95-112, 30-VIII-1982.

[23].- Villalobos, P.M., Métodos Para Análisis de Cromo y su Aplicación en la Caracterización de Residuos Sólidos Industriales.

Tesis Experimental; UNAM, 1987.

[24].- Sasadhar, J., Accumulation of Hg and Cr by Three Aquatic Species and Subsequent Changes in Several Physiological and Biochemical Plant Parameters.

Water, Air and Soil Pollution, 38; 105-109, 1988.

[25].- Welch, R.M. and Cary, E.E., Concentration of Chromium, Nickel and Vanadium in Plant Materials.

J. Agric. Food Chem., 23(3): 479-482, 1975.

[26].- Ortuño, P.M. y Saab, R.G., Determinacion del Contenido de Ca, Fe, Mg, Mn y Zn en Hojas y Granos de Maiz y su Relacion con la Germinacion Prematura.

Tesis Experimental; UNAM, 1985.

[27].- Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater.
30th Edition, 198 .

[28].- Annual Book of ASTM Standards Water and Environmental Technology.

Volume 11.01 water(I); D1687-84, 426-437, 1985.

[29].- Bartlett, R.J. and Kimble, J.M., Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms.

J. Environ. Qual., 5; 379-386, 1976.

[30].- Lyon, G.L., Peterson, P.J. and Brooks, R.R., Planta, 88; 282, 1969a.

[31].- Chaney, R.L. and Giordiano, P.M., In Soils For The Management of Organic Wastes and Wastewaters.

Eds. Elliot, L.F. and Stevenson, F.J., Soil Sci. Soc. Am.

Am. Soc. Agron. & Crop. Sci. Soc. Am.; Madison, 235-279, 1977.

[32].- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H., Trace Elements in Soils and Plants.

CRC Press; Boca Raton, Fla, 1984.

[33].- Bowen, H.J.M., Environmental Chemistry of the Elements.
Academic Press; London, 1979.

[34].- McNichol, R.D. and Beckett, P.H.T., Plant and Soil, 85; 107-
129, 1985.

OTROS TRABAJOS CONSULTADOS

[35].- Carro, B.A., Efecto de los Metales Pesados en las Actividades
Metabólicas de la Microflora del Suelo.
Tesis Monografica, UNAM, 1990.

[36].- Castro, I.J., Estudio de la Relación de Hierro y Manganeso
con la Germinación Prematura del Maiz.
Tesis Experimental, UNAM, 1983.

[37].- Armando, F.U., Cromo: Contaminación, Toxicología y Sociedad.
Tesis Monográfica, UNAM, 1980.

[38].- Cajuste, L.S. and et-al, The Distribution of Metals From
Wastewater in the Mexican Valley of Mezquital.
Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 763-771, 1991.

[39].- Sauerbeck, D.R., Plant, Element and Soil Properties Governing
Uptake and Availability of Heavy Metals Derived From Sewage Sludge.
Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 227-237, 1991. 74

7

[40].- Sauerbeck, D.R. and Lubben, S.. The Uptake and Distribution of Heavy Metals by Spring Wheat.

Water, Air and Soil Pollution, 57-58: 239-247, 1991.

[41].- Radmila, A., Mojca, C. and Janez, S.. Interferences in the Determination of Chromium in Plant Materials and Soil Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry.

Analyst, 113: 585-590, 1988.