



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE METALES EN MATERIAL SUSPENDIDO DEL
ÁREA COSTERA INMEDIATA A LA DESEMBOCADURA DEL
RÍO PÁNUCO

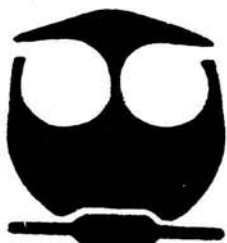
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA:

JUANA CERÓN ALVARADO



MÉXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA**

2004

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS

A la doctora Leticia Rosales Hoz por su apoyo, confianza y paciencia que me ha brindado.

A Susana Santiago Pérez por brindarme su amistad, su apoyo y sobre todo su paciencia.

A los profesores Pedro Villanueva González y Francisca Iturbe Chiñas por sus observaciones y su tiempo.

Al proyecto FIES-98-19-IV de Instituto de Petróleos Mexicanos por su colaboración en la colecta de las muestras.

A los amigos que han sido parte fundamental en todos estos años. A Liliana, Lucila, Rosalía y Nora

A mi querido grupo SADAPI que han sido mis grandes amigos, Pilar, Patricio, Beto, Iván, Licha, Juárez, Claudia, Adriana, Jazmín, Laura, Blanca, Alejandro, Chavelita, Gerardo y a todos los demás que son tantos, mil gracias por permitirme conocerlos.

A los amigos de la carrera que aprendí tanto de ustedes y me brindaron su amistad, Maribel, Raquel, Brenda, Raúl, Angeles, Sandra, Ligia Rafa y Liliana, son tantos que no acabaría, gracias.

A los amigos que no podían faltar en estos agradecimientos, mis mejores amigos, mi querida "Oceánica" (conjunto D y E), por su apoyo incondicional, que me brindaron su amistad sin conocerme, a Lili, Eleaneth, Abraham, Gabby, Mago, Gema, Fabiola, Hutch, Neto, Rafita, Jahaziel, Paco, Mascarita, Escareño, Moy, Lola, Rodrigo, Marco, Moni, Erick, Jose Luis, Citlali, Sibila, Xiomara, El osito, Carmen, Ásael, el Doc, Noemí, Manolo, Nora, Nidia, Arturo, Ray, Kika, a todos los demás que no importa cuanto tiempo pase siempre los recordare y se que siempre contare con ellos. A los que por ellos conozco.

A los nuevos amigos.

A mis profesores.

DEDICATORIAS

A MI FAMILIA.
MI CARINO Y AMOR PARA ELLOS.

A MIS PADRES QUE ME HAN DADO SU APOYO EN TODOS LOS ASPECTOS, ESPERANDO QUE SE SIENTAN ORGULLOSOS. A MI MADRE QUE SIEMPRE HA ESTADO CONMIGO. A MI PADRE QUE ME HA BRINDADO SU CONFIANZA.

A MIS HERMANOS BEATRIZ, OCTAVIO, SAIRA, ESTEBAN Y CARLOS, ESPERO QUE SIRVA DE ALGÚN MODO ESTA TESIS Y QUE MOTIVE SUS SUEÑOS, JAMAS SE RINDAN EN LO QUE QUIEREN. GRACIAS POR SU PACIENCIA.

A OMAR POR SU APOYO Y PACIENCIA, ASÍ COMO SU CARINO, Y POR SER MI COMPAÑERO.

A MI MADRINA MARÍA POR DARMÉ ALIENTO CUANDO MÁS LO NECESITABA.

A MIS TIOS.

¡MIL GRACIAS!

*Ce qui mène et entraîne le monde, ce
ne sont pas les locomotives, ce sont
les idées.*

*Lo que conduce y arrastra el mundo
no son las máquinas sino las ideas.*

"VICTOR HUGO"

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Pedro Villanueva González

Vocal: Prof. Francisca Iturbe Chiñas

Secretario: Prof. Maria Tomasa Leticia Rosales Hoz

1er. Suplente: Juan Ramírez Balderas

2° Suplente: Luz Sandra Sánchez del Ángel

Sitio donde se desarrollo el tema: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Laboratorio de Química Marina y Contaminación.

ASESOR DEL TEMA: Ma T. Leticia Rosales H.
Maria Tomasa Leticia Rosales Hoz

SUPERVISOR TÉCNICO: 
Susana Santiago Pérez

SUSTENTANTE: 
Juana Cerón Alvarado

ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁG.
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Hipótesis	5
1.3 Importancia del estudio	5
II. ÁREA DE ESTUDIO	6
2.1 Golfo de México	8
2.2 Río Pánuco	10
2.3 Corrientes	11
2.4 Clima	13
2.5 Batimetría	13
2.6 Actividad económica de la cuenca.	13
III. ANTECEDENTES	16
3.1 Material suspendido	17
3.2 Metales de estudio	18
3.3 Los alimentos y metales	22
3.4 Origen de los metales	23
IV. METODOLOGÍA	26
4.1 Trabajo de campo	28
4.2 Trabajo de laboratorio	29
4.3 Tratamiento estadístico de la información	35

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Método analítico para cuantificar metales en material suspendido	38
5.2 Cuantificación y análisis de metales pesados en material suspendido en el área costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco	42
VI. CONCLUSIÓN	68
VII. BIBLIOGRAFÍA	70
VIII. APÉNDICE	76

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁG.
Fig. 1 Área de estudio	7
Fig. 2 Subprovincias de la Zona Económica Exclusiva (ZEE)	9
Fig. 3 Cuenca del Pánuco	11
Fig. 4 Corrientes del Golfo de México	12
Fig. 5 Representación de la ruta de los metales en el ambiente	18
Fig. 6 Distribución de material suspendido	44
Fig. 7 Distribución de aluminio	48
Fig. 8 Distribución de calcio	50
Fig. 9 Distribución de hierro	52
Fig. 10 Distribución de manganeso	55
Fig. 11 Distribución de cobre	57
Fig. 12 Distribución de cromo	59
Fig. 13 Distribución de níquel	61
Fig. 14 Distribución de plomo	63
Fig. 15 Espectro electromagnético	77
Fig. 16 Magnetrón	79
Fig. 17 Esquema general del espectrofotómetro de absorción atómica	85
Fig. 18 Lámpara de cátodo hueco	86
Fig. 19 Partes de la flama	88
Fig. 20 Rango de concentración de diferentes métodos de espectroscopia de absorción atómica	89
Fig. 21 Horno de grafito	91
Apéndice D1. Mapa del área costera	102
Apéndice D2. Mapa del área costera	103

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	PÁG.
Tabla 1. Concentración de metales asociados al material suspendido	21
Tabla 2. Métodos de digestión	29
Tabla 3. Condiciones instrumentales de operación	34
Tabla 4. Formulas estadísticas	35
Tabla 5. Porcentaje de recobro de metales	39
Tabla 6. Datos de exactitud de la determinación por AAS usando estándares certificados	40
Tabla 7. Limite de detección y coeficiente de variabilidad	41
Tabla 8. Cuantificación del material suspendido y metales. Pánuco-2	46
Tabla 9. Cuantificación del material suspendido y metales. Pánuco-3	46
Tabla 10. Metales asociados a material suspendido. Concentración de metales en ng/L de agua marina. Pánuco-2	64
Tabla 11. Metales asociados a material suspendido. Concentración de metales en ng/L de agua marina. Pánuco-3	65
Tabla 12. Coeficiente de correlación de material suspendido y metales asociados	66
Tabla 13. Ventajas y desventajas del espectrofotómetro por flama y de horno de grafito	85
Tabla 14. Propiedades de la flama	88
Apéndice C1 Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-2 superficie	97
Apéndice C2 Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-2 fondo	98
Apéndice C3 Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-3 superficie	99
Apéndice C4 Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-3 fondo	100
Apéndice C5 Coordenadas de las estaciones	101

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

De acuerdo con Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ) Newsletter (1993) la zona de dominio costero está constituida por una franja comprendida desde los 200 m sobre el nivel del mar hasta 200 m bajo el nivel del mar y comprende una extensión del 18 % de la superficie terrestre. En esta área se concentra el 90 % de la actividad pesquera a nivel mundial y se produce $\frac{1}{4}$ de la productividad primaria global, adicionalmente el 60 % de la población mundial vive en esta zona; esto ha traído como consecuencia cambios en el nivel del mar y un incremento notable en las descargas hacia el área costera, en la cual se ha llegado a verter aguas residuales sin depurar, residuos y desechos industriales, entre los que sobresalen las descargas de hidrocarburos fósiles. La contaminación, la eutrofización¹, los cambios en las cargas de sedimentos acarreadas por los ríos, urbanización, sobrepesca, minería y turismo están entre los problemas que amenazan el futuro de los ecosistemas costeros.

En el océano y las costas se han detectado la presencia de materiales tóxicos de toda clase, tales como hidrocarburos del petróleo, pesticidas, herbicidas y metales pesados como: mercurio, cadmio, plomo, zinc y cobre, entre otros. Por lo que los océanos se han convertido en el gran basurero de todo el mundo. A pesar de que en los países industrializados las aguas son tratadas y sometidas a estrictas normas legislativas, sus aguas contienen grandes proporciones de residuos urbanos (basuras, polvo, etc.), agrícolas (fertilizantes y pesticidas) e industriales (metales pesados, productos químicos, etc.) y el problema es mayor en los países en vías de desarrollo, como México, donde las aguas, además de transportar elementos agroquímicos e industriales, contiene los derivados de las aguas residuales sin tratar, factor añadido que acarrea graves problemas higiénicos y sanitarios.

El estudio de la zona costera es de vital importancia, donde es posible evaluar el impacto de las descargas continentales en esta área a través del conocimiento de la composición del agua de

¹ Eutrofización. Enriquecimiento del agua en materias nutritivas.

mar, organismos, sedimentos superficiales, núcleos de sedimentos y del material suspendido en esta zona.

El material suspendido en la columna de agua, el cual se define como el material retenido al filtrar el agua a través de filtros con un tamaño de poro de 0.45 μm , comprende pequeñas partículas en suspensión con un intervalo de medida que va de pequeños granos a detritus que son visibles a simple vista.

El material suspendido tiene gran impacto sobre la fotosíntesis del fitoplancton², ya que la acumulación del material suspendido no permite el paso de la luz, restringiendo la fotosíntesis y limitando la producción de oxígeno, lo que provoca la desaparición de los peces en dichas aguas, debido a la escasez de oxígeno y alimento en el ecosistema.

El estudio de la distribución del material suspendido en un área dada permite inferir la dirección de las corrientes marinas, y conocer en que dirección se mueven las descargas continentales; adicionalmente las arcillas que constituyen gran parte del material suspendido atraen a los metales disueltos, los que son adsorbidos por éstas, lo que tiene un efecto de limpieza de la columna de agua. Así, la composición y distribución de éste material se encuentra estrechamente ligada con las condiciones físicas y geográficas del medio y con las propiedades químicas, hidrológicas y biológicas del mar.

² Fitoplancton: Porción del plancton^c constituida por especies vegetales.

^c El plancton se define como el conjunto de los organismos de dimensiones reducidas que viven flotando en el agua. Los organismos se desplazan de modo pasivo con las corrientes y los movimientos del agua y constituyen una fuente esencial de alimento para muchos animales acuáticos.

1.1 OBJETIVOS.

1.1.1 OBJETIVO GENERAL.

- Estudiar la distribución espacial y temporal del material suspendido y de metales asociados en la zona costera inmediata a la desembocadura del río Panuco, con la finalidad de evaluar el impacto de las descargas continentales en la zona.

1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Cuantificar el material suspendido distribuido en superficie y fondo en el área de estudio.
- Evaluar el patrón de distribución del material suspendido durante dos épocas distintas.
- Determinar la concentración de metales como son cobre, cadmio, fierro, aluminio, manganeso, níquel y plomo en material suspendido, distribuido en superficie y fondo en el área de estudio.
- Evaluar el patrón de distribución de los metales en material suspendido durante diferentes épocas.

1.2 HIPÓTESIS.

El material suspendido del agua de mar, limpia la columna de agua capturando elementos traza como son el plomo, el cobre, el manganeso, el hierro, el cromo, el aluminio y el níquel. Las cantidades de material suspendido y las concentraciones de metales presentes en éste, se van a ver alteradas dependiendo de la época, esperándose observar menos cantidad durante la época de lluvias y mayor dispersión en la distribución del material suspendido durante la época de nortes, por el movimiento de las masas oceánicas. Además de una amplia contribución de metales y material suspendido por parte de las descargas costeras.

1.3 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

La cuenca del Pánuco, es una de las más extensas e importantes en la Republica Mexicana por las regiones que abarca, incluyendo la Ciudad de México. Adicionalmente, el alto desarrollo industrial y urbano que se presenta en la zona costera adyacente al área de estudio, produce descargas industriales y urbanas directas a ésta, por lo que el estudio de los metales en el material suspendido en la zona costera, permite evaluar el impacto producido por las descargas continentales y los cambios que se suscitan en la concentración de metales en dos épocas con características hidrodinámicas diferentes. Teniendo en cuenta que la zona costera es el área donde se concentra la actividad pesquera y que el fitoplancton es la base de la producción pesquera, el conocimiento de la composición química del material suspendido es de fundamental importancia.

II. ÁREA DE ESTUDIO

ÁREA DE ESTUDIO.

El área de estudio abarca la zona del Golfo de México inmediata a la desembocadura del río Pánuco localizada entre 22°05' a 22°26' norte de latitud y entre 97°28' y 97°50' oeste de longitud (Fig. 1).

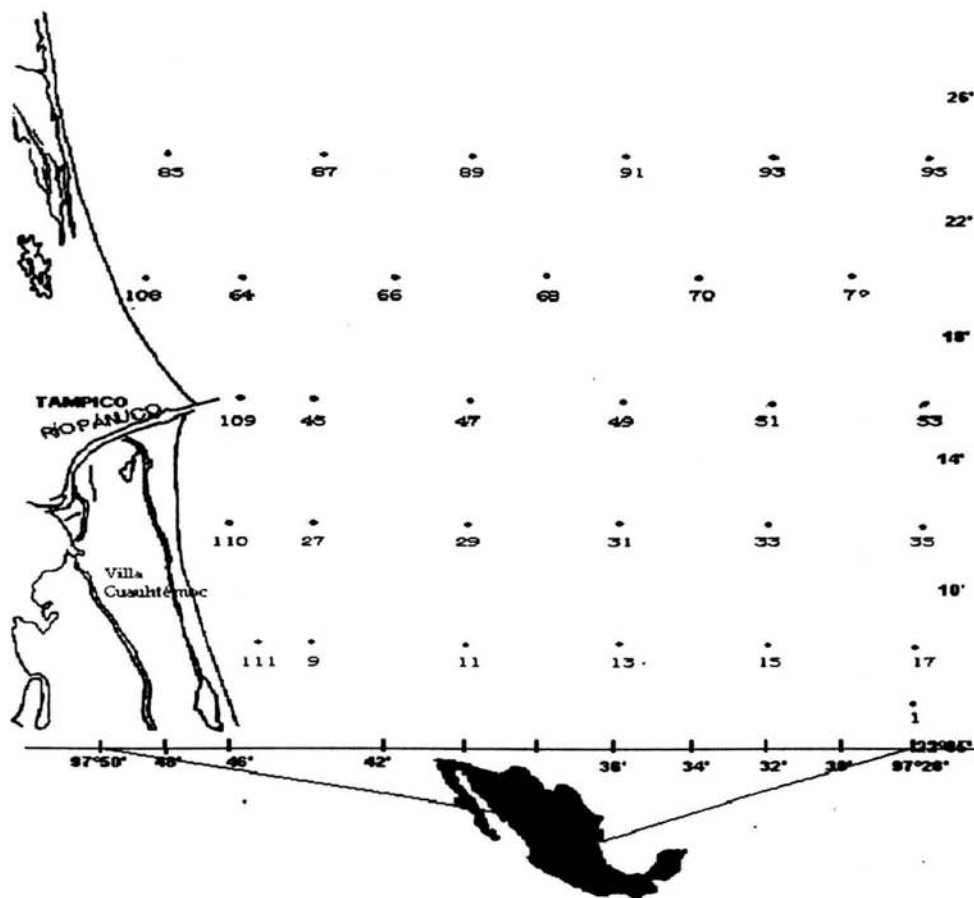


Figura. 1 Área de estudio. Referencia: Cabrera (2003)

2.1 GOLFO DE MÉXICO.

Este espacio marítimo del océano Atlántico, está circundado por Estados Unidos y México, además de bañar el litoral cubano. El estrecho de Florida permite el ingreso de las aguas del Atlántico que forman el golfo, el cual tiene una área total de 1, 300,000 Km². El Golfo baña las costas de seis entidades federativas pertenecientes a México: Tamaulipas, Veracruz, Quintana Roo, Tabasco, Campeche y Yucatán. El golfo es considerado como una fuente esencial de alimentos, petróleo y gas natural (Tamayo, 1999).

Es una zona de gran importancia económica, debido a la cantidad de recursos naturales que se localizan en ella, tales como pesca y los yacimientos petroleros más destacados del país. Por las características de las costas los principales puertos son artificiales, imperando en sus costas playas arenosas.

En el Golfo de México, en la parte correspondiente a México, se pueden encontrar tres planicies: la planicie costera nororiental, planicie costera del sudeste y la planicie costera de sotavento.

La planicie costera nororiental se extiende a lo largo de 700 Km por el litoral del Golfo de México, desde el Río Bravo hasta la cordillera neovolcánica que acaba en la punta de la Villa Rica, limita al poniente de la Sierra Madre Oriental. La planicie se puede dividir en dos partes limitadas por el Río Tamesí y la porción sur llamada La Huasteca. La planicie ocupa parte de los estados de Veracruz, Tamaulipas, Nuevo León, Hidalgo y San Luis Potosí.

La planicie costera del sudeste se extiende por la parte meridional del Golfo de México y limita al oeste con la región del sotavento, al este con la plataforma yucateca y al sur con la Sierra Atravesada y la mesa central de Chiapas; tiene 350 Km de longitud y 125 Km de anchura. La planicie abarca la parte sur del estado de Veracruz, parte de los estados de Chiapas y Campeche, y todo el estado de Tabasco.

La planicie costera de sotavento se extiende 250 Km al sudoeste del Golfo de México; ocupa la parte media del estado de Veracruz y la parte norte de Oaxaca.

La Zona Económicamente Exclusiva (ZEE) de México comprende la provincia marina hasta las 200 millas náuticas y en conjunto cubre una superficie de 2, 946,825 Km², los que sumados a los 2, 000,000 de extensión continental, dan un total de 4 946 000 Km² de superficie territorial nacional. La ZEE se divide en seis subprovincias, tomando como base la situación geográfica de cada una de ellas, así como las características geológicas, climatológicas, biológicas e hidrológicas de las mismas (Aguayo, 1996). Estas subprovincias se muestran en la figura 2.

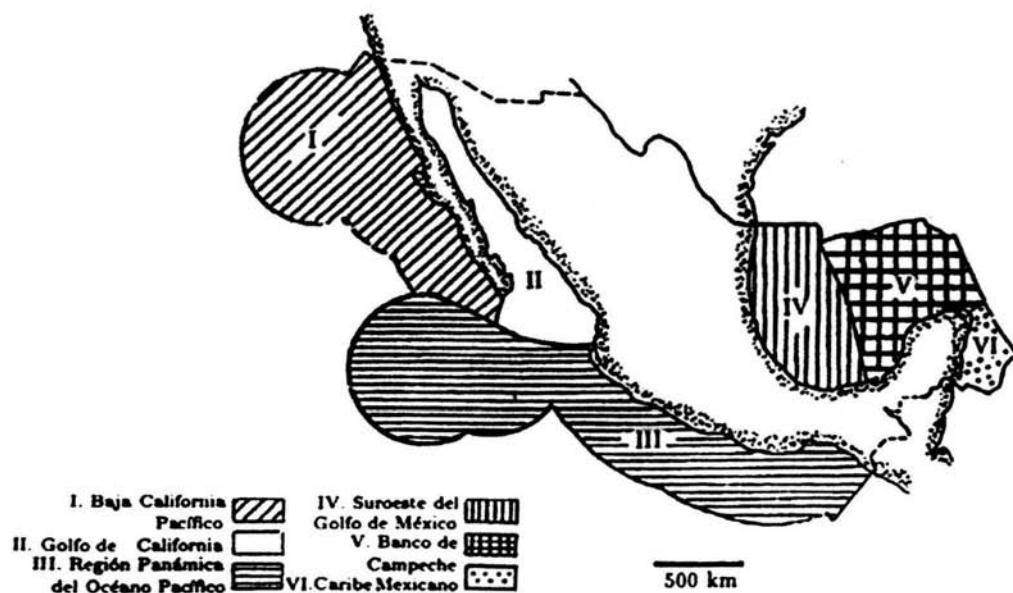


Figura. 2 Subprovincias de la Zona Económica Exclusiva (ZEE) (Aguayo, 1996).

De acuerdo a esta clasificación el área de estudio, se ubica en la zona IV al suroeste del Golfo de México, la cual está delimitada por el río Bravo al norte y el río San Pedro al sur. Numerosos sistemas fluviales descargan sus aguas, en esta área, las cuales poseen un alto contenido de sedimentos provenientes del continente. Por ello tanto la plataforma continental como el fondo oceánico están constituidos por lodos y arenas de composición variable (Aguayo, 1996).

2.2 RÍO PÁNUCO.

Es uno de los ríos más grandes de la República Mexicana. El cause del valle de México se convirtió en el origen de la corriente del río Pánuco, a causa de las obras realizadas por el hombre. Este río tiene sus orígenes en las alcantarillas de la Ciudad de México, su escurrimiento se centra en el gran canal del desagüe y después en el río de las Avenidas en Pachuca, Hidalgo, continúa por el túnel de Tequixquiac para depositarse en el río Salado. Recientemente con las obras de drenaje subterráneo de la Ciudad de México parte de las aguas negras descargan en la presa Requena.

Otro afluente del Pánuco es el río Cuautitlán, que nace en el noroeste de la cuenca de México y sale a través del tajo de Nochistongo, continúa con el nombre del río del Salto, cambia al de Tepeji y toma después el de río Tula, posteriormente se une con el Salado y se le da el nombre de San Juan del Río, toma el nombre de Moctezuma, con lo que se le conoce a lo largo de la huasteca (Fig. 3). Admite como afluentes a los ríos Esotras o Victoria, Amajac, Claro, Tempoal y Taquín en el poblado del mismo nombre. Después de éste, adquiere el nombre de Pánuco, para seguir hacia el este con un curso desigual hasta llegar al mar.

La cuenca del río Pánuco integra, en conjunto, la parte oriental del altiplano (Fig. 3), cubre un área de 66,300 Km² y desde la Ciudad de México hasta el mar sigue un trayecto de 680 Km. Su escurrimiento anual promedio se ha estimado en 19,860 millones de metros cúbicos (Enciclopedia océano de México; Tamayo, 1999).

Las aguas del río Pánuco se utilizan para la irrigación y para la producción de energía eléctrica; de esta manera, las aguas del río Tula alimentan a las presas Requena, Endó y Taxhimay. Dentro de la cuenca del Pánuco se localizan poblaciones como San Juan del Río y Tequisquiapan (Querétaro), Tula e Ixmiquilpan (Hidalgo), Tamazunchale (San Luis Potosí), El Higo y Pánuco (Veracruz) y Tampico (Tamaulipas). Hay que añadir, por supuesto, a la Ciudad de México.



Figura.3 Cuenca del Pánuco. Referencia (Hudson et al, 2003)

2.3 CORRIENTES.

En el Golfo de México se pueden presentar distintos circuitos que parecen no tener carácter permanente, cuya existencia depende de los accidentes de la costa y de la configuración de fondo, probablemente su falta de continuidad se debe al régimen variable de los vientos en el transcurso del año. Es importante señalar que el Golfo de México tiene un nivel más alto que el océano atlántico en la parte noroeste, consecuencia de la acción de los vientos dominantes sobre el mar caribe. Como es mayor la anchura y por tanto la superficie de la plataforma continental, se dispone de mayores extensiones de aguas someras que reciben el desagüe de ríos caudalosos, pero no son ricas en plancton, por lo que en general no hay abundancia de peces y menos de las especies comerciales, excepto en la zona de Campeche. En general, los

vientos causan el distinto comportamiento de las corrientes (Tamayo, 1999), como se muestra en la figura 4.

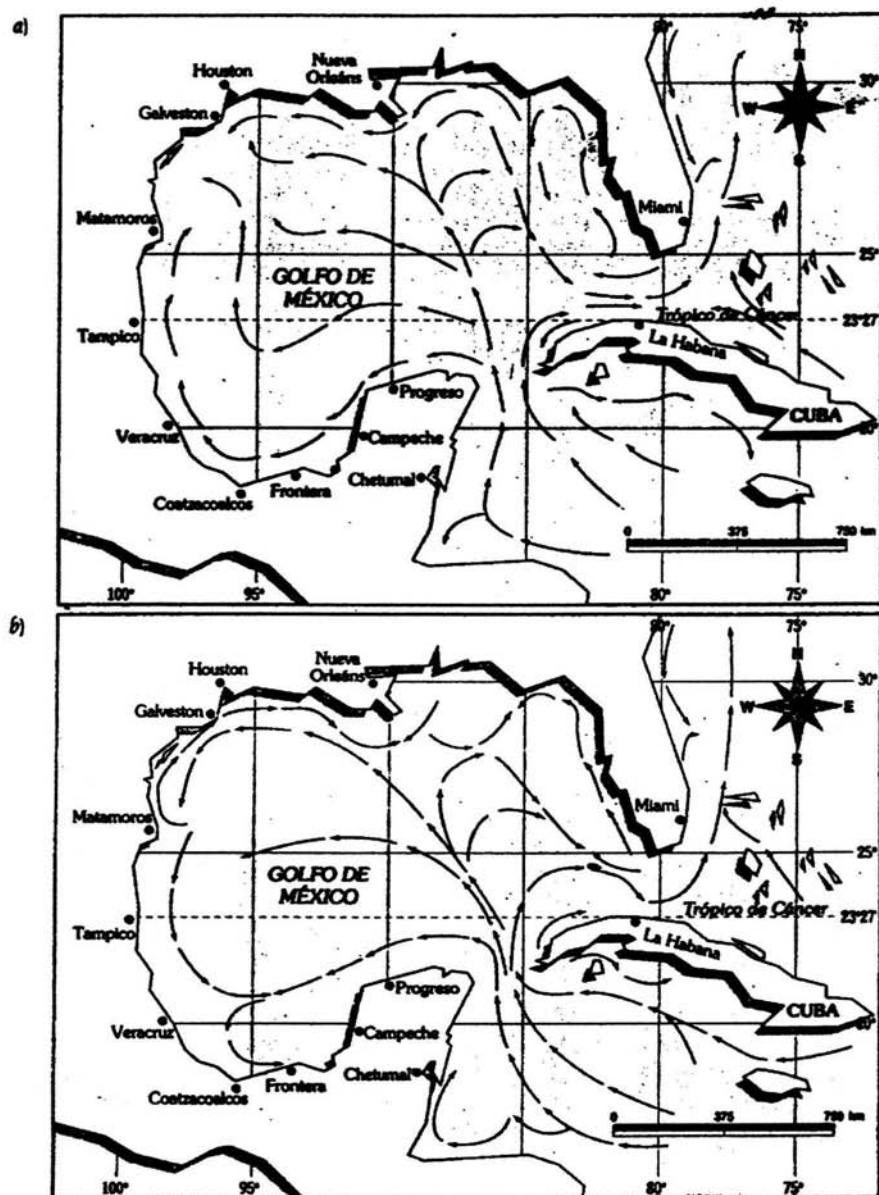


Figura. 4 Corrientes del Golfo de México. a) Septiembre, b) diciembre. Tamayo, 1999.

La corriente de Yucatán sube desde el ecuador y, cuando llega al archipiélago de las Antillas, se separa en dos: una parte va al norte de dichas islas y la otra al mar Caribe. Cuando llega al Golfo de México se debilita y gira hacia el oeste, se esparce por toda el área y transita de sur a norte, recibiendo tanto la influencia de los ríos Coatzacoalcos, Grijalva, Usumacinta, Tuxpan, Pánuco, Bravo y Mississippi como la de los vientos alisios, los nortes y la corriente del Ártico.

En la zona costera Fernández-Equiarte et al (1992) reportan que las corrientes superficiales tienen una componente hacia el norte en verano con una velocidad promedio de 4.5 cm/s (0.162 Km/h). En invierno esta dirección se invierte hacia el sur y tiene una velocidad de 6 cm/s (0.216 Km/h). Zavala et al (2003) reportan que las corrientes costeras en el área van hacia el norte durante primavera y verano y hacia el sur en otoño e invierno.

2.4 CLIMA.

Durante el invierno, en el área se presentan tormentas conocidas como nortes, que ocasionan fuertes lluvias y vientos. Los meses de abril y mayo corresponden a la época de secas y agosto simplemente a la época de lluvia en la zona continental adyacente a la desembocadura del río Pánuco.

2.5 BATIMETRÍA.

En la zona de la desembocadura del río Pánuco se tienen profundidades de hasta 75 metros (apéndice C5), a partir de la línea de costa hacia mar adentro, se presentan isobaras paralelas a la línea de costa, con una pendiente pronunciada al principio que se suaviza a partir de la isobara de 20 metros (Cabrera Ramírez, 2003).

2.6 ACTIVIDAD ECONÓMICA DE LA CUENCA.

2.6.1 Ganadería.

En el estado de Veracruz se encuentra el grupo productor de bovinos más importante, además de tener importancia relativa en cuanto a la producción porcina. Las posibilidades de uso

agrícola en la subprovincia de las Llanuras y Sierras de Querétaro e Hidalgo están limitadas por el tipo de suelo y el clima. Las condiciones naturales favorecen el desarrollo de la ganadería, viéndose desplazada la actividad agrícola por la pecuaria, produciéndose favorablemente el pastoreo de ganado bovino y caprino (Tamayo, 1999).

2.6.2 Agricultura.

El estado de Veracruz es uno de los estados que mayor aporte hace al sector agropecuario del país. Su producción es alta y variada, ligada principalmente al temporal. Ocupa un lugar destacado por el número que genera de productos básicos, entre ellos arroz, chile verde, haba y papa; de frutales, naranja, plátano, mango; y de productos industrializables como caña de azúcar y tabaco.

La agricultura de riego no ha alcanzado una importancia significativa en el estado, debido primordialmente a las buenas condiciones del temporal, que permiten obtener altas producciones con inversiones bajas. Esta se concentra en los distritos de riego río Blanco, Actopán, río Pánuco y la Antigua, ubicados en las provincias fisiográficas denominadas Llanura Costera del Golfo Norte y del Golfo Sur; así como en pequeñas unidades dispersas por todo el estado. La fertilidad es buena. La variedad de cultivos es poca: caña de azúcar, maíz, arroz palay y papaya. El pastizal cultivado se desarrolla por todo el territorio, pero fundamentalmente en la Llanura Costera del Golfo Norte. Las especies de zacate que se siembran frecuentemente son: estrella africana, guinea o privilegio, pangola y jaragua (Tamayo, 1999).

2.6.3 Pesca.

Ésta actividad es principalmente costera, las principales especies marinas en el Golfo de México son:

- ❖ Róbalo abunda en las desembocaduras de los ríos Papaloapan, Coatzacoalcos, Tuxpan, Cazonen y Pánuco, entre otros.
- ❖ Las especies más notables, que se pueden encontrar en las aguas frente a las costas de Tamaulipas y Veracruz son:

- Peces: agujón, anchoa, boca chica, bagre, bandera, barbudo, bobo, bonito, boquerón, boquilla, borriquete, carpa, catán, cazón, cojinuda, constantino, corvina, croco, cubera, chacal, chicharra, huachinango, lisa, mojarra, peje lagarto, róbalo, sardina, sierra, tiburón, trucha, tilapia y pargo entre otros.
- Crustáceos: camarón, jaiba, langostinos, calamar.
- Moluscos: almejas, caracoles, ostiones, pulpos.

Por la diversidad de especies marinas, en el municipio ésta actividad es considerada como uno de los principales deportes a practicar, debido a la realización de importantes torneos que se efectúan de manera continua (Tamayo, 1999; Gobierno de Veracruz).

2.6.4 Industria.

Existen en el municipio de Ciudad Madero grandes, medianas y pequeñas industrias, las cuales sirven como fuentes generadoras de empleos para la población tales como: Minería, Minerales, Industria Petrolera, Química, Hule, Plástico, Maquinaria y Equipo, Alimentos y Bebidas.

La principal industria es Petróleos Mexicanos que cuenta con la Refinería Francisco I. Madero (Apéndice D1 y D2), cuenta además con la Terminal Marítima y el Dique Seco (Petróleos Mexicanos).

En el municipio de Pánuco se pueden encontrar tres importantes industrias como son el ingenio azucarero, "Ingenio Zapoapita"; Nitrocor S.A. de C.V., produce ferroaleaciones, trabaja con metales como el cromo, manganeso, entre otros; Industrias Sulfamex S.A. de C.V., produce sulfato de manganeso, zinc y sus derivados (Secretaría de Economía).

III. ANTECEDENTES

3.1 MATERIAL SUSPENDIDO.

Es conveniente definir que es sedimento y material suspendido, y de esta forma poder diferenciarlos, para entender el concepto de cada uno.

El sedimento se define como el material sólido fragmentado que se origina del intemperismo de las rocas y es transportado o depositado por el aire, agua o hielo, o que se acumula por otros agentes naturales, tales como precipitación química que forma capas sobre la superficie de los fondos marinos. Los componentes del sedimento pueden ser orgánicos o inorgánicos (Morales, 2000).

El material suspendido en la columna de agua se define como el material retenido al filtrar el agua a través de filtros con un tamaño de poro de 0.45 μm , incluye pequeñas partículas en suspensión con un rango de medida que va de pequeños granos a detritus que son visibles a simple vista. De acuerdo al origen del material suspendido, según Harris (1972), se puede dividir en 6 tipos:

1. Partículas nativas adquiridas, en el océano, por ríos, corrientes de viento o resultado de la erosión costera.
2. Partículas orgánicas, asociadas con procesos biológicos, agregados formados por materia orgánica disuelta, bacterias y nanoplancton^a viviente (<50 μm); con microplancton^b (50-1000 μm).
3. Partículas inorgánicas, productos de organismos vivos o restos de ellos.
4. Partículas resultado de procesos químicos, semejante a la precipitación de carbonato de calcio o formación coloidal de hidróxidos.
5. Partículas volcánicas resultado de erupciones.
6. Partículas resultado de procesos biológicos humanos, como desechos fecales.

^a Nanoplancton: Conjunto de organismos planctónicos, de dimensiones muy reducidas, que no pueden recogerse con una malla superior a los 0,04 mm.

^b Microplancton: Conjunto de microorganismos del plancton cuyas dimensiones son mayores que las de los que forman el nanoplancton.

3.2 METALES.

Los metales pesados son aquellos elementos con densidades mayores de 5 g/cm^3 (Fong, 1982). Los metales en el medio ambiente pueden seguir distintas rutas dependiendo del entorno en que se encuentren esto se puede observar en la figura 5.



Figura. 5 Representación de la ruta de los metales en el ambiente.

Los metales como cobre, calcio, aluminio, cromo, manganeso, hierro, níquel y plomo representan un papel importante en el océano, lo que se puede mencionar sobre las concentraciones de estos metales en relación con los sedimentos marinos o material suspendido es lo siguiente:

- ❖ El aluminio es de origen terrígeno, se encuentra asociado con las arcillas de origen terrígeno como aluminosilicatos (Barak et al, 1997). También puede ser aportado a los sistemas acuíferos por las descargas industriales.

- ❖ El calcio, no es tóxico. Se encuentra asociado con el carbonato de calcio de origen biogénico o arcillas. A través de la relación del calcio y el aluminio es posible diferenciar su origen.
- ❖ El hierro es un metal muy abundante ocupa el 4.7 % de la corteza terrestre (Prego et al., 2003). Proviene entre otras causas de desechos industriales y depósitos minerales. En aguas para uso industrial, provoca depósitos en las líneas de agua, calderas, etc., interfiere en el teñido y curtido (Acosta, 1976). En el material suspendido se le puede encontrar en concentraciones que van de 0.012 a 10.6% (Tabla 1).
- ❖ El manganeso tiene fuentes similares a las del hierro. Este metal puede ser de origen litogénico o antropogénico (Prego et al., 2003). Se han reportado cantidades entre 7.3 a 1930 mg/Kg (Tabla 1), contenidas en material suspendido.
- ❖ El cobre puede encontrarse en concentraciones en material suspendido que van desde 1 hasta 279 mg/Kg (Tabla 1). Este proviene de las contaminaciones industriales, de los tratamientos agrícolas o de la corrosión de las tuberías. Las fuentes de este metal pueden estar dadas por las descargas urbanas e industriales (Prego et al., 2003) Las condiciones de toxicidad varían según las especies químicas y la composición del agua (oxígeno disuelto, anhídrido carbónico, temperatura, calcio, magnesio, etc.) (Sadiq, 1992).
- ❖ El cromo, es un metal que puede provenir del desecho de procesos de galvanoplastia, curtiduría y efluentes de torres de enfriamiento (Acosta, 1976). Generalmente se le puede atribuir a las descargas industriales, sin embargo puede tener su origen en los suelos y rocas (Prego et al., 2003); tiene una contribución antropogénica además de gran significado en la contribución ambiental. Su toxicidad y presencia va a depender de su química (Sadiq, 1992). En las concentraciones que se pueden presentar van de 6 a 180 mg/Kg en material suspendido (Tabla1).

- ❖ El níquel lo podemos encontrar en el agua de mar con una concentración que van de 3 hasta 86 mg/Kg presentes en material suspendido según reportes y artículos consultados (Tabla1). En las contaminaciones de origen industrial, se encuentra generalmente asociado a los cianuros, al mercurio y al arsénico, y por actividades petroquímicas. Además se puede depositar por transporte atmosférico.
- ❖ El plomo es un componente ampliamente difundido, en la corteza terrestre. El agua de mar contiene en promedio 0.03 µg/L, pero en las zonas costeras, las aguas situadas cerca de la superficie pueden contener 10 veces más. La vida acuática puede perturbarse a partir de 0.1 mg/L. Los efectos tóxicos pueden manifestarse en los peces a partir de 1 mg/L. La acción tóxica es variable según la especie y las condiciones fisicoquímicas del medio. Según reportes la concentración en material suspendido varía de 4.7 a 255 mg/Kg (Tabla1). El contenido de este metal en sistemas acuáticos se debe principalmente, al arrastre de sales de depósitos minerales y a industrias que fabrican sustancias como: el tetraetilo de plomo, ácido sulfúrico, etc. (Acosta, 1976); así como de origen antropogénico (Prego, 2003) y por vía atmosférica causada por lluvia ácida (Sadiq, 1992).

Las concentraciones de algunos metales asociados a material suspendido son muy variables como se puede apreciar en la tabla 1 donde se presentan datos de diferentes áreas, las concentraciones van a depender del sistema acuático que se encuentre en estudio, así como de su comportamiento químico e interacciones que se presenten.

Tabla 1. Concentración de metales (mg/ Kg) asociados a material suspendido (mg/L).

Región o área	Material suspendido (mg/L)	Al*	Cu	Cr	Fe*	Mn	Ni	Pb
Canyons of Genoa ^μ (Frache, 1986)	2.15-4.82	-	29-279	-	-	-	-	-
Atlántico norte ^α (Mar Sargasso, Kuss, 1996)	0.14 -0.45	-	-	-	-	-	-	-
River Sed ^μ (Barak, 1997)	7.5-20	2.31	111	-	10.6	758	-	-
Estuarine Sed ^μ (Barak, 1997)	7.5-70	6.05	19	-	3.07	348	-	-
Yellow Sea ^ν (Guebuem, 1998)	-	3.23-11.2	1-37	6-87	0.48-5.74	38-1930	3-86	-
Coastal lagoons of Río de Janeiro ^ν (Lacerda, 2001)	0.3-4.2	-	-	-	-	-	-	-
Antarctic Coastal ^α (Grotti, 2001)	1.6-2.8	-	21.3-37.3	-	-	7.3-50.13	-	-
Ríos de China (Zhang, 2002)	>10	8.5-13.3	36.5-54.9	70.6-98.4	3.62-5	677-1081	36.9-61.8	16.5-82
River Rhine ^ν (de Jong, 2002)	25-50	-	-	-	-	-	-	-
Oder River ^ν (Emeis, 2002)	25	-	120	-	-	-	-	200
Oder Lagoon ^ν (Emeis, 2002)	-	-	62	-	-	-	-	120
German Bight ^μ (Hinrichs, 2002)	> 5	-	-	-	-	-	-	-
Antarctic Coastal ^μ (Grotti, 2003)	0.53-0.71	-	-	-	-	-	-	-
Galicia ^ν (Prego, 2003)	-	-	20-35	30-54	-	248-395	31-38	50-78
Irish Sea (Smith, 2003)	0.39-6.28	-	-	-	-	-	-	-
Ulsan bay ^ν (Szefer, 2004)	-	-	12.4-179	-	-	-	-	36.3-255
Masan bay ^ν (Szefer, 2004)	-	-	2.8-115	-	-	-	-	4.7-133
Irtys river ^α (Gordeev, 2004)	10-29	-	36-54	76-180	-	-	48-65	30-45

^μ0.4 μm Policarbonato (Nuclepore).^α0.45 μm Nitrocelulosa (Millipore).^ν Sin registro del tipo de filtro.

*Concentraciones en %.

- Sin determinar.

3.3 LOS ALIMENTOS Y LOS METALES.

Los metales tienen un gran impacto ecológico en los sistemas naturales debido a su comportamiento acumulativo; las especies marinas se ven afectadas al asimilar y fijar los metales presentes en el ecosistema. El consumo de productos marinos con contenidos altos de metales es un riesgo a la salud humana al igual que a las mismas especies y su hábitat, ya que los peces retienen al material suspendido y por consiguiente a los metales, esto sucede cuando las especies marinas ingieren agua por las branquias (Al-Saleh, 2002).

La práctica del riego con aguas negras en tierras agrícolas, trae como consecuencia la contaminación de alimentos, se acumulan enormes cantidades de desechos, domésticos y de actividades industriales, por consiguiente de sustancias tóxicas. La acumulación de metales en diferentes plantas es un riesgo potencial para el consumidor. En la tierra de cultivo se han encontrado niveles altos de cobre, zinc y níquel, por arriba de los valores considerados como normales.

Según Reilly, tanto las plantas como la carne, incluyendo los productos de origen marino, han estado implicados en numerosos casos de envenenamiento al hombre por transmisión de altas concentraciones de metales del ambiente. Tal fue el caso de Japón, en el año de 1947, que fueron encontrados altos niveles de cadmio en arroz debido a la irrigación con agua contaminada en los arrozales, lo que trajo como consecuencia la muerte de más de 50 personas. También se han encontrado niveles altos de cadmio en pescados así como en los crustáceos. El pescado y la carne se han reportado como peligrosamente contaminados por mercurio. A pesar de que el plomo es acumulado por las ostras y los crustáceos en aguas contaminadas, no existen evidencias fuertes de que el pescado o cualquier otro animal sea el vehículo de envenenamiento por el cual el plomo es transmitido al hombre.

Sin embargo se dice que los metales en los peces tienen efectos en los humanos, en los sistemas nervioso, renal y reproductivo, además de tener un papel como promotor de algunos cánceres humanos (Al-Saleh, 2002).

El cobre se concentra en frutas, además de que se acumula en los peces. La concentración de plomo en las aguas municipales, va a depender, adicionalmente al tipo de descargas, de factores como la densidad, cambios climáticos e industrias, y se puede encontrar en frutas, vegetales y alimentos de origen animal. Los alimentos como los crustáceos y mariscos contienen generalmente altas concentraciones de níquel, al igual que los peces; en los peces adultos el níquel es poco tóxico.

3.4 ORIGEN DE LOS METALES EN LOS SISTEMAS ACUATICOS.

La introducción de metales al sistema acuático puede ser causada por fuentes naturales y fuentes artificiales. (Martínez, H., 1982; Acosta, 1976)

3.4.1. Fuentes naturales.

La introducción de metales de origen natural, se debe principalmente:

- al arrastre pluvial de materia orgánica e inorgánica provenientes de suelos, plantas y animales;
- al escurrimiento de depósitos minerales, por las corrientes superficiales y subterráneas, que acarrear las sales de estos; en los estados de Veracruz y Tamaulipas se puede encontrar yacimientos de cobre (Martínez, H., 1982);
- al proceso del intemperismo, donde los componentes minerales quedan expuestos al ambiente y al contacto con el agua se incorporan a ésta.

3.4.2. Fuentes artificiales.

Las fuentes de origen artificial pueden ser descargas urbanas, industriales y agrícolas.

3.4.2.1. Urbanas.

Las diversas actividades que desempeña la población sobre todo en las regiones urbanizadas acarrear un variado contenido de residuos que involucran el uso de agua, como es el alcantarillado que sirve para áreas comerciales, así como en el uso doméstico. La falta de drenaje en algunas regiones también se considera como fuente de contaminación.

3.5.2.2. Industriales

En este tipo de fuente se puede generar tres tipos de desechos como son líquidos, sólidos y gaseosos (Martínez, H., 1982), el sector industrial es el principal aportador de metales a los sistemas acuíferos por la gran distribución que tiene en todo el país y el manejo de una gran cantidad de metales pesados en sus procesos como se muestra en los siguientes sectores:

- Sector industrial de acabados metálicos, su principal proceso es el de revestimiento de metales. Estos tipos de empresas se encuentran concentradas en el Distrito Federal (66%), Jalisco, Nuevo León y el Estado de México (20%), Baja California y Veracruz (5%)
- Sector de la industria alimenticia. Es uno de los sectores más importantes del país. Las empresas de este rubro se localizan principalmente en el Distrito Federal, Guanajuato, Estado de México, Michoacán y Sinaloa. Este sector aporta once metales pesados como son plomo, zinc, hierro, cromo, selenio, bario, níquel, cobre, manganeso, boro y cadmio. La aportación de contaminantes principalmente es por el Distrito Federal con el 26.3%, Guanajuato 25.1%, Estado de México con 11.9% y Michoacán con 10.4%
- El sector azucarero tiene localizado principalmente sus plantas en Veracruz, Tamaulipas, Jalisco, Sinaloa, Morelos y Oaxaca constituyendo una aportación de contaminantes del 80%. El estado de Veracruz aporta el 40% de contaminantes como son el hierro y el zinc y Tamaulipas el 8%.
- El sector industrial de la celulosa y papel, es un aportador potencial de hierro, plomo, cobre, zinc, manganeso, níquel, cromo y mercurio, donde Veracruz aporta el 7% de hierro.
- El sector de la industria siderúrgica, Veracruz aporta el 8% de hierro. Sin embargo el sector también aporta cromo, plomo, cobre, zinc, manganeso, boro y níquel.

- El sector de la industria petrolera. Este sector aporta doce metales que son el plomo, hierro, níquel, cromo, plata, zinc, manganeso, arsénico, bario, cadmio, boro y cobre. El estado de Veracruz aporta el 31% de contaminantes y Tamaulipas aporta el 29%.
- El sector de la industria química. Es un fuerte acelerador de la economía, además de aportar gran cantidad de contaminantes como son el plomo, cobre, zinc, plomo, hierro, cadmio, manganeso, níquel. La aportación de Guanajuato, San Luis Potosí y Veracruz es de 61% y como en los estados de Tamaulipas, Coahuila y Nuevo León con el 14%.

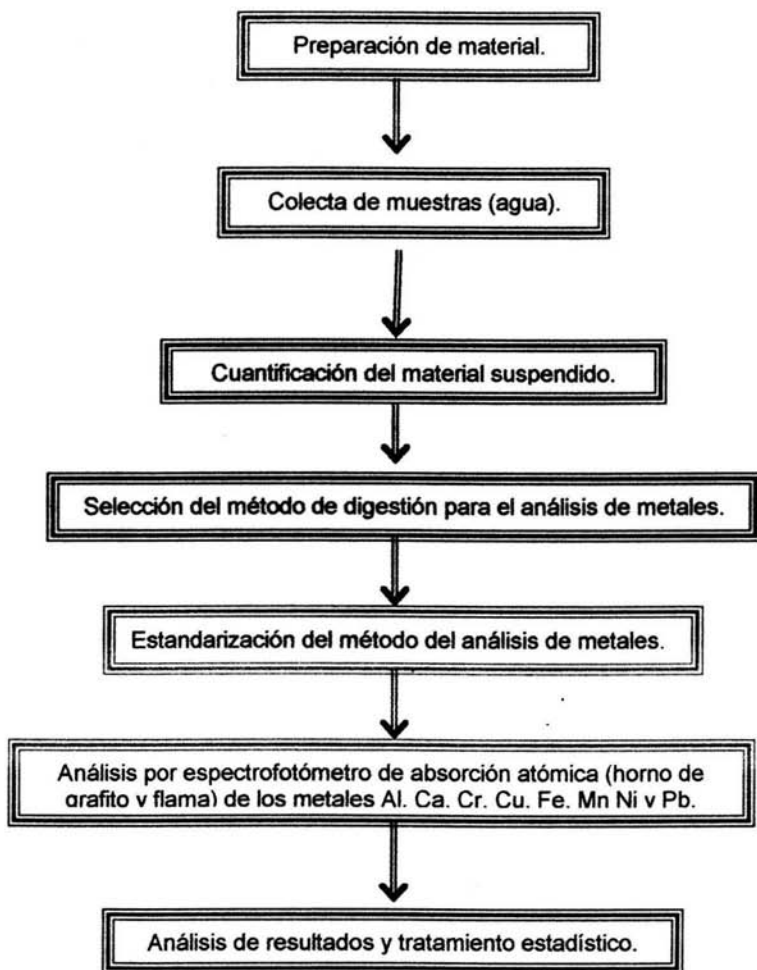
Como se observa la industria puede aportar bastantes contaminantes al ambiente.

3.5.2.3. Agrícolas.

En esta actividad, es de uso común los fertilizantes químicos, pesticidas y herbicidas, incrementando los contaminantes en los suelos, sumados a esto la constante irrigación con aguas negras produce un excedente de metales en las tierras.

IV. METODOLOGÍA

Diagrama general.



La realización del presente proyecto comprendió una parte en campo, para la colecta de muestras y una parte en el laboratorio. La metodología empleada se describe a continuación.

4.1 Trabajo de campo

La colecta de muestras se llevo a cabo a bordo del buque oceanográfico "Justo Sierra", en dos campañas oceanográficas llamadas Pánuco-2 realizada del 19 al 23 de Febrero del 2002 (Invierno, época de nortes) y Pánuco-3 del 10 al 14 de Septiembre 2002 (Verano, época de lluvias), se seleccionaron 29 y 31 estaciones respectivamente (Fig. 1), muestreando agua de mar de la superficie y del fondo. Las profundidades variaron de 10 a 70 m (Apéndice C5).

Preparación de filtros y obtención de las muestras.

Material, equipos y reactivos:

- o Botella de plástico vertical (Niskin).
- o Filtros Millipore de 0.45 μm .

Proceso:

1. Filtros Millipore fueron secados en estufa a 50°C hasta peso constante, posteriormente pesados en balanza analítica y se almacenaron en cajas petri previamente limpias y debidamente rotuladas.
2. La colecta de muestras (agua) se hicieron con botellas Niskin, en cada una de las estaciones estudiadas.
3. Se filtro un litro de agua de mar, por medio de vacío, en los filtros a peso constante.
4. Se colocaron los filtros con la muestra de material suspendido en las cajas de petri y se guardaron en refrigeración a 4°C hasta su análisis.

4.2 Trabajo de laboratorio

4.2 Trabajo de laboratorio

4.2.1 Cuantificación del material suspendido.

Proceso:

Para cuantificar el material suspendido, los filtros millipore fueron secados a 50 °C, posteriormente se dejaron enfriar en un desecador y se pesaron, y por diferencia de pesos se determinó el material suspendido (SPM), reportándose en mg/ L este es calculado con el peso de SPM retenido en el filtro en relación con el volumen de agua que se filtro.

4.2.2 Desarrollo del método analítico para cuantificar metales en material suspendido.

4.2.2.1 Digestión de filtros con material suspendido por microondas para el análisis de metales. (Apéndice A).

De acuerdo a Loring y Rantala (1992), los métodos para la descomposición total de sedimentos requieren el uso de ácido fluorhídrico en combinación con ácidos oxidantes concentrados tal como el agua regia, ya que el ácido fluorhídrico es el único ácido que disuelve completamente las estructuras minerales de los silicatos y libera los metales asociados tales como aluminio, hierro y litio. Sin embargo algunos laboratorios no están de acuerdo con el uso de HF debido a su naturaleza altamente corrosiva.

En el presente trabajo se llevaron a cabo dos procesos de digestión, usando HF denominado como digestión total, y sin HF denominado digestión parcial. Las concentraciones de reactivos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Métodos de digestión.

DIGESTIÓN	MEZCLA DE REACTIVOS.	CONDICIONES EN EL EQUIPO.
Total	1 mL de ácido fluorhídrico y 1 mL de agua regia (HNO ₃ - HCl 1:3 v/v)	2 minutos con 4 bombas, 100% power, 630 W, sin presión.
Parcial	6 mL de agua regia (HNO ₃ - HCl 1:3 v/v)	10 minutos con 4 bombas, 100% power, 630 W, con presión.

Material, equipos y reactivos:

- Bombas de teflón para microondas.
- Microondas con sistema de digestión. MDS 2000.
- HF. Ácido fluorhídrico al 48-51%. J. T. Baker.
- Agua regia (HNO_3 - HCl 1:3 v/v)
 - HNO_3 , 65%. Merck Suprapur®.
 - HCl , 30%. Merck Suprapur®.
- Agua Tipo I (18.2 m Ω).
- Estándares marinos certificados NRC-CNRC:
 - MESS-3. Sedimento marino.
 - HISS-1. Sedimento marino.
 - LO-B. High-purity Standards. Cat # CRM-LO-B. LOAM B.

Proceso:

a. Preparación de material.

Todo el material utilizado en el proceso experimental, se lavo perfectamente sumergiéndolo en HCl al 30%, posteriormente con agua bidestilada, HNO_3 al 30 %, agua bidestilada y agua tipo I (18.2 m Ω), cada lavado se realizó durante 20 minutos en ultrasonido y por último se dejo secar.

b. Selección del método de digestión para la muestra.

Para la selección del método de digestión se prepararon muestras de estándares certificados en dos condiciones diferentes de modo que se encontrara el método más conveniente para la realización del estudio, sometiéndose a las mismas condiciones de digestión a 3 estándares por duplicado: MESS-3 se peso 0.005 g, HISS-1 0.05 g y LO-B 0.005 g y 4 blancos.

1. Método 1, digestión total. Los filtros se transfieren a las bombas se le adiciona 2 mL de agua regia y 2 mL de HF, se cierra la bomba. Se calienta durante 6 minutos en microondas, con 100 % power. Se prepara un matraz aforado de 10 mL, al cual se le adiciona 0.5 g de ácido bórico. Se transfiere el contenido de la bomba al matraz con

ayuda de una pipeta Pasteur. Se adiciona H₂O tipo I hasta el aforo. Agitar y pasar la solución a una botella de propileno rotulada y limpia, se refrigera para el posterior análisis.

2. Método 2, digestión parcial. Los filtros se transfieren a las bombas se le adiciono 6 mL de agua regia, se cerro la bomba. Se calienta durante 10 minutos en microondas, con 100 % power (630 watts), con presión. Se prepara un matraz aforado de 10 mL, transfiriendo el contenido de la bomba al matraz con ayuda de una pipeta Pasteur, adicionando H₂O tipo I hasta el aforo. Agitar y pasar la solución a una botella de polietileno rotulada y limpia, se refrigera para el posterior análisis.

c. Estandarización del método.

Se prepararon dos estándares certificados: el estándar certificado MESS-3 y el estándar certificado HISS-1, de los cuales se pesaron 10 muestras de 0.05 g y 0.02 g para el primero y 0.1 y 0.05 g para el segundo, así como 10 blancos, para cada digestión bajo las mismas condiciones de análisis que las muestras.

d. Digestión de muestras.

Para la extracción de los metales en las muestras se utilizó el procedimiento de la digestión total (método 1), el cual fue seleccionado por la obtención de los porcentajes de recuperación más altos, estos resultados se presentaran más adelante en el capítulo 5. El filtro fue pasado cuidadosamente a las bombas, usando las mismas cantidades de reactivos y condiciones de digestión para el microondas, utilizadas para la estandarización.

4.2.2.2 Análisis por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito y con flama. (Apéndice B).

Material, equipos y reactivos:

- ◆ Espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito SpectrAA-10 Plus Varian.
- ◆ Espectrofotómetro de absorción de flama. SpectrAA-100, GTA 100 Varian.
- ◆ Lámparas SpectrAA-lamp, Varian.
- ◆ Paladio modificador. Merck.
- ◆ Cloruro de potasio.
- ◆ Estándares de metales:
 - Estándar de aluminio. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de calcio. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de cobre. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de cromo. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de fierro. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de manganeso. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de níquel. CertiPUR, Merck.
 - Estándar de plomo. CertiPUR, Merck.

Proceso:

1. Se realizaron los programas para el análisis de cada metal, según las condiciones de trabajo recomendadas, haciendo algunas modificaciones dependiendo del tipo de matriz de acuerdo al manual Varian, Analytical methods for graphite tube atomizers (Rothery, 1988), del espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito para los metales: Al, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb, también se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica con flama para la determinación Fe y Ca, se realizaron los programas de acuerdo al manual Varian para, Analytical methods: flame atomic

absorption spectrometry (Varian, 1989). Las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 2.

2. Se prepararon estándares del metal en estudio, a partir de una solución stock "Merck" certificada de 1000 ppm, desde la cual se hicieron diluciones y el modificador de paladio y lantano de acuerdo al metal que se determino.
3. Fueron colocados los viales en el automuestreador con una pequeña cantidad de la muestra digerida tomándose entre 10 a 20 μL , analizándose para determinar los siguientes elementos: aluminio, cobre, cromo, níquel, manganeso y plomo, en el horno de grafito; fierro y calcio fueron analizados en el espectrofotómetro de absorción por flama.
4. Se determinó el límite de detección con agua tipo I considerando que en ella se tiene una cantidad muy baja de metales casi nula.

Límite de detección. Es la mínima concentración o la mínima masa de analito que puede ser detectado para un nivel de confianza dado (Skoog, 2001). La muestra de agua se corrió 10 veces y la curva de calibración se realizó por triplicado. Posteriormente se calculó el promedio y la desviación estándar de las absorbancias que se registraron.

Límite de detección = L.D. = $X + 3 * \sigma$ donde:

X =promedio de las absorbancias.

σ =desviación estándar de las absorbancias.

Para obtener el límite de detección en unidades de concentración se toma los datos de la curva en que se corrió el agua, con la ecuación de regresión lineal donde el límite de detección calculado anteriormente es "y", "b" la ordenada al origen y "m" la pendiente, fue despejada "x" el cual como el valor esta en $\mu\text{g/L}$ se divide entre 1000 para obtener unidades de mg/L .

$$y = mx + b$$

$$x = y - b/m$$

$$x/1000 = \text{L.D. (mg/L)}$$

5. Se calculo la precisión del método así como el porcentaje de recobro en los estándares certificados. Se cuantificaron los metales y posteriormente se interpretaron los resultados utilizando programas estadísticos. Se utilizaron las mismas condiciones instrumentales de operación para muestras y estándares certificados, en el análisis de cada metal (Tabla 3).

Tabla 3. Condiciones instrumentales de operación.

Elemento	ALUMINIO	CALCIO	COBRE	CROMO	FIERRO	MANGANESO	NÍQUEL	PLOMO
Longitud de onda (nm)	309.3	422.7	324.3	357.9	248.3	279.5	232	217
Corriente (mA)	10	10	4	7	5	5	4	4
Abertura (nm)	0.5	0.1	0.5	0.5R	0.2	0.2	0.2	1
Concentración de estándar (mg/L)	1000	500-2000	100	100	2000-8000	100	100	100
Volumen de muestra (µL)	10	3000	10	10	3000	10	10	10
Volumen de modificador (µL)	0	0	10	0	0	0	10	10
Corrector	-	-	BC	-	-	BC	BC	BC
Modificador	-	Cloruro de potasio	Paladio	-	-	-	Paladio	Paladio
Temperatura máxima de calcinación	1200	*	900	1100	*	1000	900	1000
Temperatura de atomización	2600	*	2350	2500	*	2400	2550	2150

BC = Corrector de fondo

-No utilizado

* Se realizo por flama por lo que las condiciones de calcinación y atomización no son determinadas.

4.3 Tratamiento estadístico de la información. (Apéndice E).

Posteriormente al análisis de los metales se realizó el tratamiento estadístico, calculando el promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (Tabla 4).

Tabla 4. Formulas estadísticas.

Nombre	Formulas
Promedio	$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N}$
Desviación estándar	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n - 1}}$
Coeficiente de variación	$\sigma = S = \text{Desviación Estándar}$ $CV = \frac{\sigma * 100}{X}$

Donde S o σ son desviación estándar

4.3.1 Surfer.

Este programa se basa en una serie de gráficos, en el cual interpola la irregularidad del espacio XYZ (Manual Surfer).

Se utilizó el programa Surfer 7.0, este programa nos proporciona la información del tipo de distribución que existe en el área. Para ello se realiza una matriz conformada de tres ejes, en este caso fueron llamados latitud, longitud y concentración; latitud ocupó eje de las ordenadas y la longitud el eje *abscisas*. Posteriormente es seleccionada una variable Z en este caso las concentraciones de material suspendido o de metales en el área de estudio. Para este trabajo se seleccionó el método Kriging ya que nos proporciona un mapa más claro y sencillo de explicar y utilizándose los contornos grises para identificar los valores máximos.

4.3.2 Correlación de Pearson.

El tipo más ampliamente utilizado de coeficiente de correlación es Pearson r (Pearson, 1896), también llamado correlación lineal o del producto-momento. El coeficiente de correlación determina el grado en el cual los valores de dos variables son "proporcionales" el uno al otro. Para este estudio se utilizó el programa STATISTICA 6.0, se realizó una matriz general donde se colocó el número de casos, en este estudio fueron la cantidad de estaciones muestreadas, superficie y fondo, y de las dos campañas (120 muestras) y las variables fueron los 8 metales estudiados y el material suspendido, se utilizó la función de correlación de matrices del programa.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA CUANTIFICAR METALES EN MATERIAL SUSPENDIDO.

En la determinación de la concentración de metales en el material suspendido debido a la cantidad de muestra con la que se cuenta, esta concentración es del orden de mg/L, es necesaria la implementación de un método analítico que permita cuantificar los metales en estas cantidades pequeñas de muestra.

En la primera parte de este estudio se mencionó el método analítico óptimo para realizar estos análisis, llegando a los siguientes resultados que justifican la elección del método 1.

Para la estandarización del método se buscó la digestión con mejor porcentaje de recobro para el material de trabajo, por lo que se realizaron dos digestiones distintas modificando algunas condiciones como se muestran en la tabla 2.

Para validar dicho método se usaron tres estándares certificados; estos estándares fueron MESS-3, HISS-1 y LO-B, para los cuales se realizaron los programas de cada metal, cambiando las condiciones como se muestra en la tabla 3. Cada metal se comporta de distinta manera, y por lo tanto va a tener distintas condiciones de análisis.

Con efecto de evaluar la eficiencia de la digestión se midió el porcentaje de recuperación (Tabla 5) de cada metal en los estándares de sedimento marino, cuyas concentraciones se indican en la tabla 6.

Tabla 5. Porcentaje de recobro (%) de metales, bajo las diferentes condiciones de digestión utilizadas.

RECOBRO (%)						
CONDICIONES	DIGESTIÓN TOTAL			DIGESTIÓN PARCIAL		
Estándares/ Metales	HISS-1	MESS-3	LO-B	HISS-1	MESS-3	LO-B
Aluminio	104.9	100.3	113.5	34.7	98.9	117.8
Calcio	99.3	99.3	-	-	-	-
Cobre	100.04	100.4	123.9	94.4	164.7	95.3
Cromo	22.3	100.2	97.5	25.4	126.5	95.1
Hierro	99.8	100.9	100.0	49.2	98.1	127.6
Manganeso	-	101.2	-	-	-	-
Níquel	100.0	99.7	109.0	76.6	143.9	136.5
Plomo	99.8	99.5	100.0	100.0	95.5	89.4
Intervalo	99.8-100.04	99.3-101.2	97.5-123.9	25.4-100.0	95.5-164.7	89.4-136.5

Para tener un recobro aceptable el porcentaje de recuperación debe estar entre 97 y 103 %, de acuerdo a S. S. (1991) y Quattrocchi (1992).

Se puede observar, en la tabla 5, que hay menor variación en la digestión total además de que de acuerdo a los intervalos aceptados de porcentaje de recobro que va de 97% a 103%, se obtuvieron mejores recobros con la digestión total en comparación con la digestión parcial, por lo que se utilizó la digestión total, en el presente trabajo.

Cabe señalar que para el caso de cromo, no se logró certificar para el estándar de HISS-1, ya que el porcentaje de recobro estuvo alrededor del 22.3%-25.4%, esto se puede observar tanto para la digestión total como la parcial. Esto ocurre porque una cantidad significativa del cromo no es fácil de solubilizar, y los valores certificados se obtuvieron por un calentamiento prolongado y el tratamiento con ácidos tales como el ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico, estos dos últimos no se pueden usar en los vasos de digestión (bombas de teflón) usados. En cambio utilizando técnicas donde se usan ácidos menos fuertes incluyendo un

calentamiento por microondas y altas presiones resultan valores de cromo de 10 y 13 mg/Kg, bajos en comparación con los valores certificados del estándar que se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. - Datos de exactitud de la determinación por EAA usando los estándares certificados HISS-1 y MESS-3.

ELEMENTO	Resultados HISS-1		Resultados MESS-3	
	$X \pm \sigma$ n=10	Valores Certificados	$X \pm \sigma$ n=10	Valores Certificados
AL (%)	0.74±0.05	0.73±0.05	8.67±0.37	8.59±0.23
Fe (%)	0.264±0.006	0.246±0.009	4.35±0.20	4.34±0.11
Ca (%)	1.12±0.08	1.14±0.10	1.47±0.11*	1.47±0.06
Cu (µg/g)	2.36±0.21*	2.29±0.37	33.77±2.01	33.9±1.6
Cr (µg/g)	-	30±6.8	104.64±4.31	105±4
Mn (µg/g)	66.46±2.92*	66.10±4.2	331±15*	324±12
Ni (µg/g)	2.13±0.	2.16±0.29	46.71±3.44*	46.9±2.2
Pb (µg/g)	3.06±0.35*	3.13±0.40	20.88±1.24	21.1±0.7

*n=7

La estandarización para el calcio solo se realizó usando los estándares HISS-1 y MESS-3.

La exactitud y precisión del método se determinaron usando los estándares certificados HISS-1 y MESS-3, los valores obtenidos se muestran en la tabla 6, donde se puede observar valores de exactitud dentro del intervalo del valor certificado, a excepción del cromo.

Sin embargo, el hierro muestra un valor más alto en comparación al valor certificado para el estándar HISS-1, aunque la desviación estándar es más pequeña que la certificada y por lo tanto la variación fue más pequeña (Tabla 6), además de que tanto hierro como calcio fueron los únicos evaluados por espectrofotómetro de absorción atómica por flama, en este aparato se pueden detectar concentraciones más altas (mg/L), estos metales se encontraron en concentraciones mayores al resto de los demás metales.

La precisión se vio afectada por los rangos tan amplios que se manejan en los estándares, mostrando coeficientes de variabilidad más altos (Tabla 7), es decir, mayor a los aceptables; el valor usualmente recomendado debe ser menor al 3%.

Tabla 7. Limite de detección y coeficiente de variabilidad (%CV).

ELEMENTO	LIMITE DE DETECCIÓN (mg/L)	%CV	
		HISS-1	MESS-3
Al	0.03264	7.11	4.31
Ca	0.01592	7.14	7.44
Cu	0.00219	8.84	5.96
Cr	0.00031	*	4.12
Fe	0.03087	2.27	4.60
Mn	0.00503	4.39	4.53
Ni	0.00098	7.36	7.37
Pb	0.00255	11.44	5.95

*Sin certificar

5.2 CUANTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN MATERIAL SUSPENDIDO EN EL ÁREA COSTERA ADYACENTE A LA DESEMBOCADURA DEL RÍO PÁNUCO.

Se llevaron a cabo dos cruceros oceanográficos a bordo del buque oceanográfico "Justo Sierra", el crucero Pánuco-2 (P-2) de 19 al 23 de Febrero del 2002, que se considera en la época donde el área se ve afectada por nortes, y Pánuco-3 (P-3) de 10 al 14 de Septiembre del 2002 que se considera en la época donde la cuenca del río Pánuco se ve afectada por lluvias, por lo que la descarga del río aumenta considerablemente.

5.2.1 Material suspendido.

Las concentraciones promedio de material suspendido en las estaciones de muestreo para Pánuco-2 en superficie y fondo fueron de 2.17 mg/L y 2.92 mg/L respectivamente para Pánuco-3 en superficie y fondo fueron de 0.99 mg/L y 1.50 mg/L respectivamente (Tablas 8 y 9).

Se puede observar que para la época de vientos (P-2) se tiene en promedio mayor cantidad de material suspendido en comparación con la época de lluvias (P-3), esto aparentemente podría estar asociado a que en la época de nortes, los fuertes vientos producen una mezcla de la columna de agua, pudiendo producir en las zonas someras una resuspensión de los sedimentos. En la época de lluvia el volumen de agua dulce aportado a la zona costera es mayor, lo cual tiene el efecto de diluir las descargas industriales y antrópicas que se vierten en el área.

Las distribuciones de las concentraciones del material suspendido fueron más dispersas para la época de vientos (Fig. 6a y Fig. 6b), esto podría atribuirse al mayor movimiento de las aguas. La distribución de material suspendido, tanto en superficie como en fondo, muestra los mayores valores de concentración hacia la zona costera al sur de la desembocadura del río Pánuco. De acuerdo a Zavala et al (2003) y a Tamayo (1999) la corriente en la zona costera va de norte a sur durante otoño e invierno y va hacia el norte en primavera y verano, lo que explicaría este

patrón de distribución; además de que menciona que en la época de nortes se observa una mezcla en la columna de agua en tanto en época de lluvias se observa una estratificación. De acuerdo a Cabrera (2003), los sedimentos de origen terrígeno aportados por el río Pánuco se acumulan en el noreste del área de estudio, en datos obtenidos en el mes de mayo, lo que explicaría los máximos de material suspendido en esta región; por otro lado el máximo de material suspendido encontrado en la superficie en el extremo sureste del área sugiere una influencia adicional a las descargas fluviales.

La distribución del material suspendido en la temporada de Pánuco-2 (Febrero), en el fondo presenta mayor concentración de material en la parte costera sur, las concentraciones más bajas están ubicadas en la zona sureste del área. Sin embargo, en la superficie las mayores concentraciones se presentan en la zona sureste, así como en la costa lo que podría estar asociado a la corriente que en esta época se desplaza hacia el sur. En superficie, en la zona noreste alrededor del grado 97.6 longitud oeste, se observan valores similares de material suspendido en superficie y fondo, lo que sugiere una fuente común.

La distribución de material suspendido durante Pánuco-3 (lluvias), muestra los valores más altos tanto en superficie como en fondo, en la zona noreste, en esta época las corrientes litorales van en dirección norte lo que explica los patrones de distribución observados.

Para el material suspendido en Pánuco-3 las corrientes se van hacia la zona noreste del área, en la zona costera se encuentra una apreciable concentración sobre todo en la superficie, pero las concentraciones más altas se pueden encontrar en la zona noreste. Es apreciable la influencia de las descargas del río como se puede observar en la figura 6.

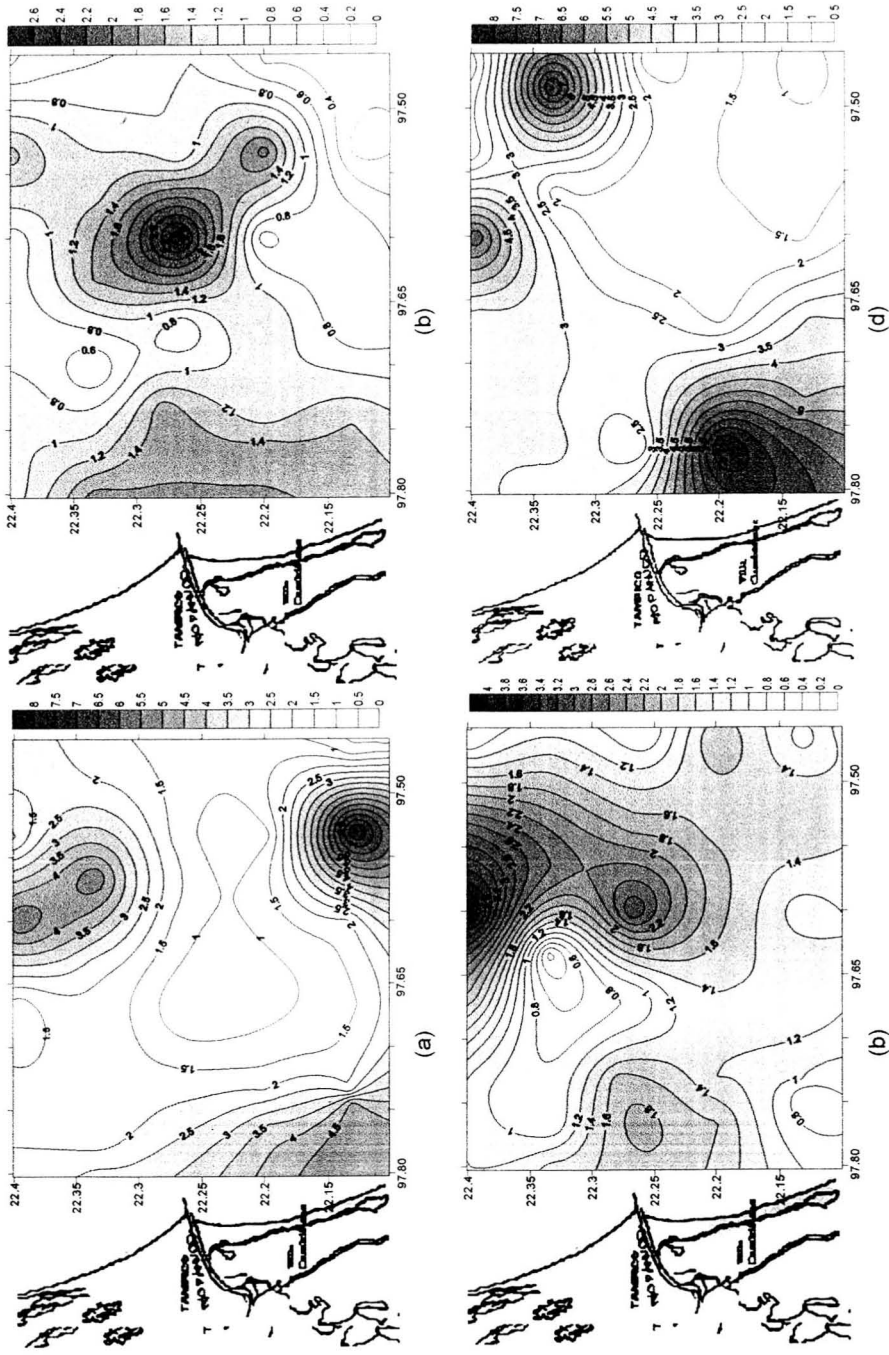


Figura 6. Distribución del material suspendido (mg/L). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2 Los metales.

El material suspendido presente en el área puede tener diferentes fuentes de aporte, tales como: material terrígeno aportado por las descargas continentales, material antrópico asociado a las descargas urbanas e industriales y material biológico formado in situ. Con el objeto de conocer el tipo de material presente en el área, se realizó el análisis químico de algunos elementos tales como: el aluminio, el cual se puede asociar a los aluminosilicatos presentes en las descargas de terrígenos; el calcio, el cual en forma de carbonatos, puede estar asociado, a la biomasa presente en el área o como Ca^{2+} a las arcillas; el hierro y manganeso permiten entender el comportamiento de los metales traza presentes en el material suspendido; el cobre, cromo, níquel y plomo pueden tener un origen natural o antrópico.

El contenido de metales en el material suspendido es inversamente proporcional a los metales disueltos, los metales disueltos tienden a ser absorbidos por el material suspendido. El material suspendido es ingerido por los organismos marinos, al alimentarse y respirar, por lo que el estudio de los metales en el material suspendido y la forma en que se encuentran es fundamental en estudios de química marina.

Como se observó previamente, en general hay mayor concentración de material suspendido en Pánuco-2 comparado con Pánuco-3 tanto en superficie como en fondo, sin embargo, las concentraciones de metales durante la época de lluvias (P-3) son más altas, excepto para el níquel (Tablas 8 y 9), posiblemente el aumento de estos metales se debe a una mayor entrada de éstos por vía atmosférica y por influencia de las descargas del río que son mayores en esta época.

Tabla 8. Cuantificación del material suspendido (mg/L) y metales (mg/Kg). Pánuco-2 (época de nortes).

Parámetros	Material suspendido	Aluminio *	Calcio *	Cobre	Cromo	Hierro *	Manganeso	Níquel	Plomo
Promedio superficie	2.17	6.71	2.75	40.73	57.99	2.11	746	90.23	61.13
D.E. superficie	1.69	4.21	2.98	28.24	55.27	2.38	800	96.02	52.51
Valor máximo	8.2	14.77	15.58	86.22	231.78	10.00	4190	394.00	172.61
Valor mínimo	0.6	0.62	0.12	4.87	9.11	0.13	107	4.38	4.11
Promedio fondo	2.92	5.41	3.89	54.47	60.94	2.00	771	84.19	64.97
D.E. fondo	1.99	4.13	2.39	60.02	65.32	1.10	327	78.32	44.85
Valor máximo	8.2	14.94	13.24	216.54	244.17	4.27	1516	276.37	179.27
Valor mínimo	0.6	0.45	0.36	0.19	6.29	0.31	32	6.61	8.03

*Concentraciones en %.

D.E.= Desviación estándar.

Tabla 9. Cuantificación del material suspendido (mg/L) y metales (mg/Kg). Pánuco-3 (época de lluvias).

Parámetros	Material suspendido	Aluminio *	Calcio *	Cobre	Cromo	Hierro *	Manganeso	Níquel	Plomo
Promedio Superficie	0.99	6.20	5.58	305.25	119.65	4.25	2794	51.29	197.74
D.E. superficie	0.57	4.45	4.03	279.01	123.07	2.19	3452	44.89	162.91
Valor máximo	2.8	17.73	18.19	959.27	678.35	10.91	15068	193.38	756.75
Valor mínimo	0.1	0.51	0.49	2.20	0.25	0.71	17	0.47	4.75
Promedio fondo	1.50	7.18	6.61	178.76	44.67	5.11	2588	45.9	213.7
D.E. fondo	0.83	4.44	1.56	149.23	48.12	1.10	4666	43.18	217.3
Valor máximo	4.1	16.15	9.48	494.75	186.12	7.5	25279	222.00	989
Valor mínimo	0.1	1.10	2.84	13.82	0.56	2.5	344	2.47	11.97

5.2.2.1 Aluminio.

El aluminio es uno de los principales constituyentes de las rocas, es aportado al océano en forma de arcillas producidas por el intemperismo de las rocas, por lo que es considerado como indicador de aporte terrígeno (Morales, 2000).

Las concentraciones de aluminio en Pánuco-2 (época de nortes) en superficie y fondo, fueron en promedio 6.71 mg/Kg y 5.41 mg/Kg de material suspendido, respectivamente (Tabla 8). En Pánuco 3 (época de lluvias) las concentraciones promedio en superficie y fondo fueron 6.20 mg/Kg y 7.18 mg/Kg de material suspendido (Tabla 9). La desviación estándar observada (Tablas 8 y 9) fue mayor durante Panuco-3. Los valores son más pequeños para Pánuco-2, aunque hay que considerar que las concentraciones de material suspendido fueron más altas en esta época en comparación de Pánuco-3; sin embargo la variabilidad de los datos no difirió significativamente entre todas las épocas, tanto superficie como en fondo.

La distribución durante Pánuco-2 en la superficie, muestra valores altos de aluminio hacia el sureste (Fig. 7a), esto sugiere la influencia de las corrientes litorales que esta época van en dirección sur. La distribución en el fondo refleja valores altos cerca de la costa, en el extremo norte (Fig. 7c) cerca de las zonas industriales, también se observan valores altos en el sur, influenciada igualmente por las corrientes.

En septiembre, el aluminio presente en la superficie muestra los valores más altos cercanos a la costa en la área de descarga del río. La distribución observada (Fig. 7b) muestra un desplazamiento en dirección noreste acorde con las corrientes litorales que van de sur a norte.

En la época de Panuco-3 se observa que la distribución se encuentra más en el área central, ligeramente hacia el norte y un poco más cerca de las costas; hay que recordar que el patrón de distribución de aluminio puede verse afecta por las lluvias de la temporada y por las corrientes litorales y descargas continentales, además de la influencia del transporte atmosférico de éste.

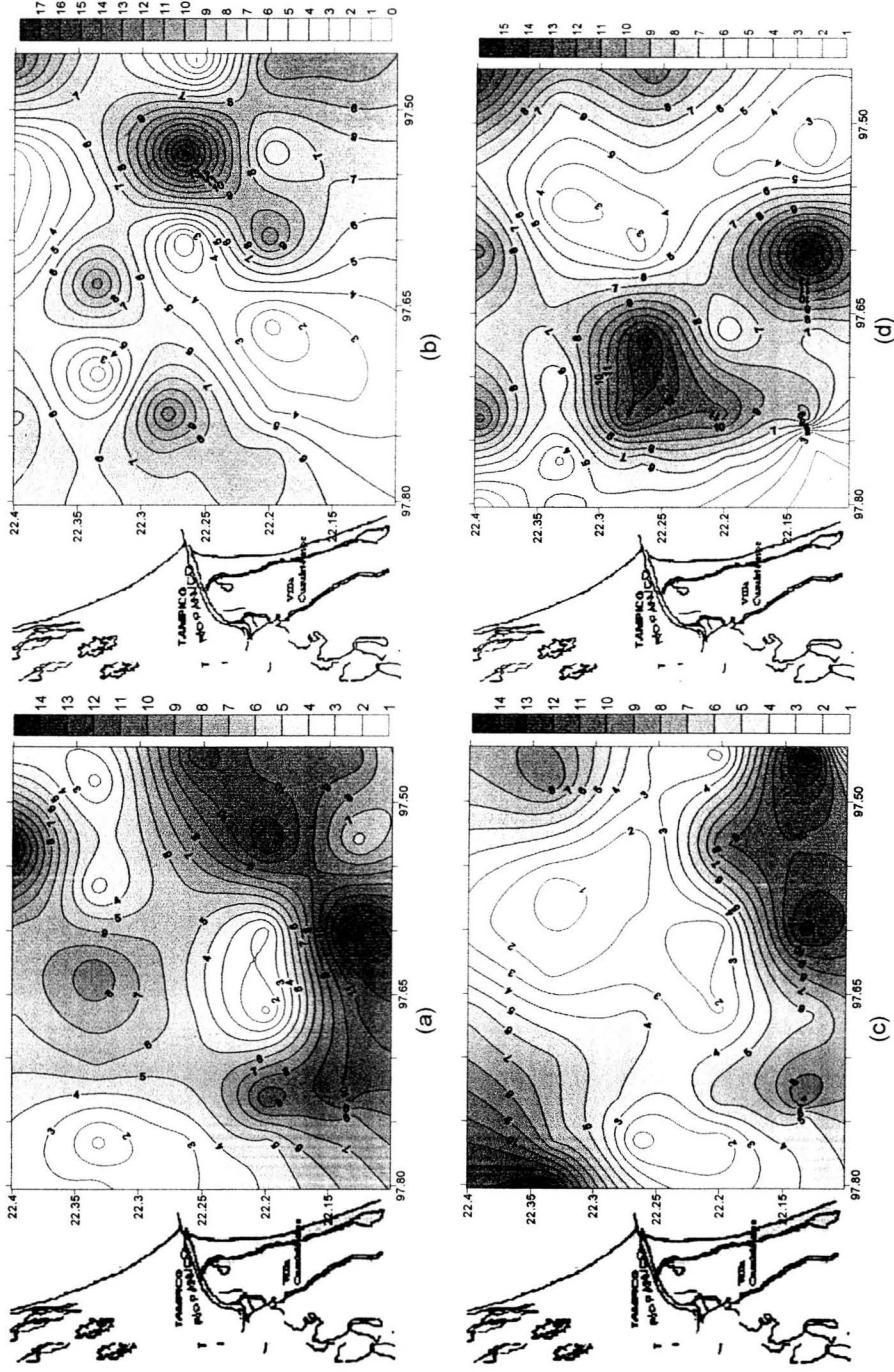


Figura 7. Distribución del aluminio (%). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-2 fondo, (c) Pánuco-3 superficie, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.2 Calcio.

El calcio en forma de CaCO_3 es parte de la materia biogénica de los sistemas acuáticos, siendo un buen indicador de éste tipo de materia, por otro lado el calcio puede formar parte de las arcillas terrígenas.

Las concentraciones de calcio encontradas en material suspendido para Pánuco-2 en superficie y fondo fueron de 2.75% y 3.89%, respectivamente (Tabla 8). Las concentraciones en la superficie y en el fondo tienen un intervalo que va de 0.12% a 15.58% y de 0.36% a 13.24%, respectivamente. Durante la época de lluvias Pánuco-3, las concentraciones para superficie fueron de 5.58% y para el fondo de 6.61% (Tabla 9); se encontraron concentraciones con un intervalo en la superficie que va de 0.49% a 18.19% y en el fondo de 2.84% a 9.48%, presentando mayor dispersión en la superficie durante la época de lluvias.

La distribución de calcio en Pánuco-2 (época de nortes) muestra en la superficie valores altos a lo largo de la costa siendo muy homogénea la distribución en el área (Fig. 8a), sin embargo hay una área con concentraciones de hasta 15.58 % de calcio en el grado 22.25 latitud norte y 97.45 longitud oeste debido posiblemente a las arcillas de la zona (Cabrera, 2003). En el fondo del área se tiene una distribución similar a la de la superficie con una concentración máxima en la zona sureste del área de estudio (Fig. 8c).

La distribución de calcio en la campaña de Pánuco-3 (Figuras 8b y 8d), presenta una tendencia de mayor concentración hacia el norte lo que podría estar asociado a las corrientes litorales en el área, que en esta época van en dirección norte (Zavala et al, 2003). La distribución de calcio en el fondo durante Pánuco-3, presenta una distribución bastante homogénea con variabilidad baja, tal comportamiento se puede deber a que no hay tanto movimiento de masas de agua en comparación con la superficie, que tiene una distribución más heterogénea. Los valores altos que se presentan durante esta época pueden ser posiblemente a que haya más producción biogénica, aunado a esto que las concentraciones más altas se concentran a lo largo del área costera, además de que las descargas del río contribuyen en gran medida.

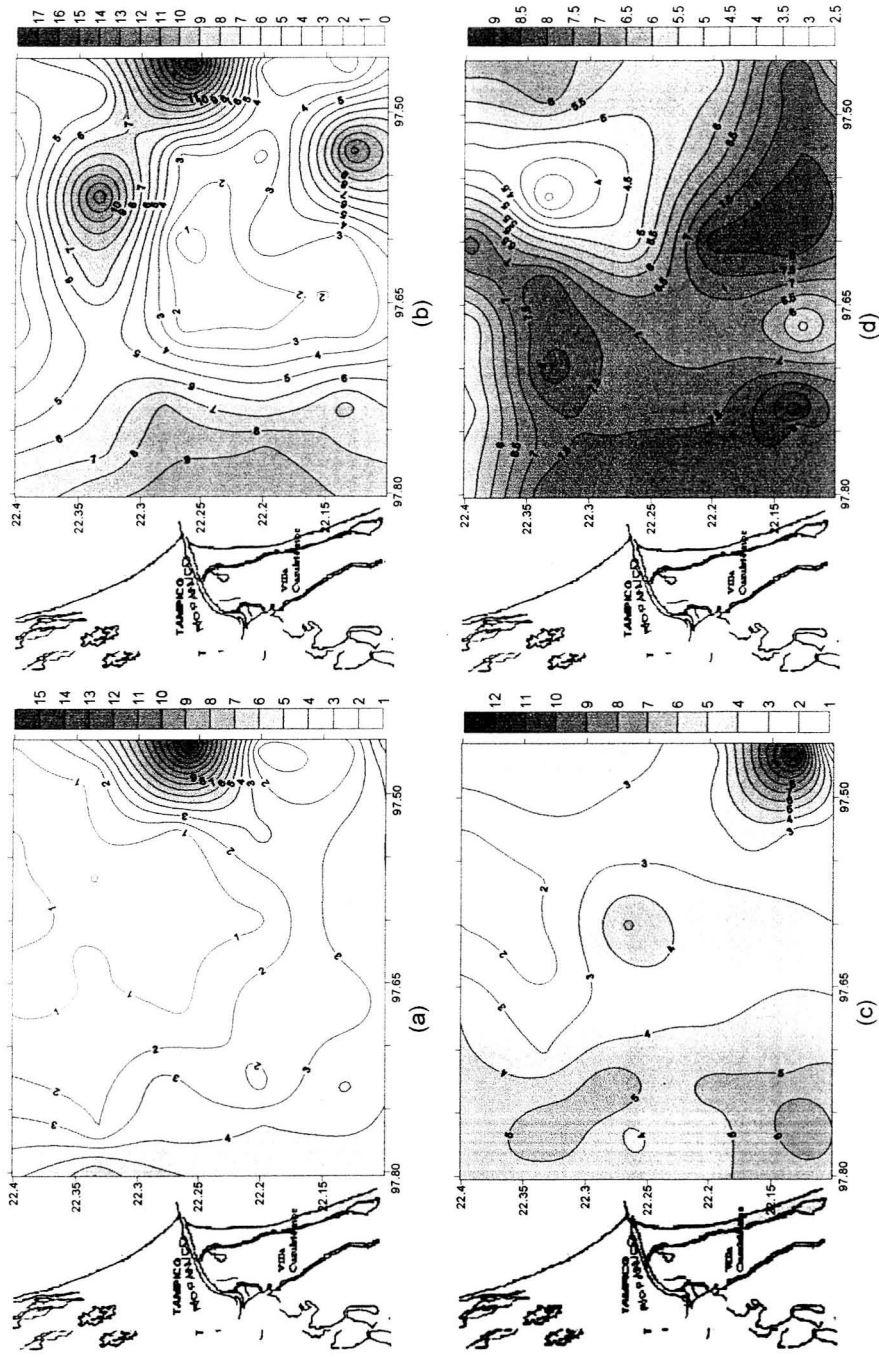


Figura 8. Distribución del calcio (%). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.3 Hierro.

El hierro puede ser de origen natural, encontrándose asociado a las arcillas o a los minerales pesados, o artificial, asociado a las descargas industriales.

Las concentraciones de hierro en material suspendido en promedio fueron más altas para la época de lluvias que para la época de nortes. La cuantificación de hierro para Pánuco-2 superficie y fondo fue de 2.11% y 2.00% (Tabla 8), respectivamente. Tanto en Pánuco-3 los valores fueron superficie y fondo 4.25% y 5.11% (Tabla 9), respectivamente. Con mayor dispersión en Pánuco-2.

La distribución de hierro durante Pánuco-2 (nortes), en la superficie sugiere la influencia de las corrientes litorales que en esta época son en dirección sur, encontrándose las mayores concentraciones hacia el sur del área de estudio (Fig. 9a). Por su parte en el fondo se tienen las concentraciones más altas de hierro en el sureste del área de estudio (Fig. 9c), cerca de las plataformas y a lo largo de la costa, posiblemente debido a la influencia de las descargas, en esta área podemos encontrar distintas industrias, que trabajan con este elemento como son las empresas Nitrocor S.A. de C.V., Industrias Sulfamex S.A. de C.V. y el Ingenio Zapoapita; según Martínez (1982), el sector azucarero en sus descargas lleva una cantidad apreciable de este metal además de que la zona aledaña tiene una importante actividad industrial y turística.

De igual forma en Pánuco-3 (época de lluvias) se puede observar la distribución a lo largo del área costera de concentraciones importantes de hierro, tanto para fondo como para superficie. La distribución en superficie para la época de lluvias tiene una tendencia en dirección al norte (Fig. 9b), sin embargo, independientemente de la época y profundidad del muestreo se presenta un máximo de concentración hacia la zona sureste del área de estudio, posiblemente debido a la presencia de las plataformas petroleras, localizadas en las inmediaciones del área. El patrón de distribución de hierro en el fondo durante la época de lluvias tiene una distribución más homogénea (Fig. 9d).

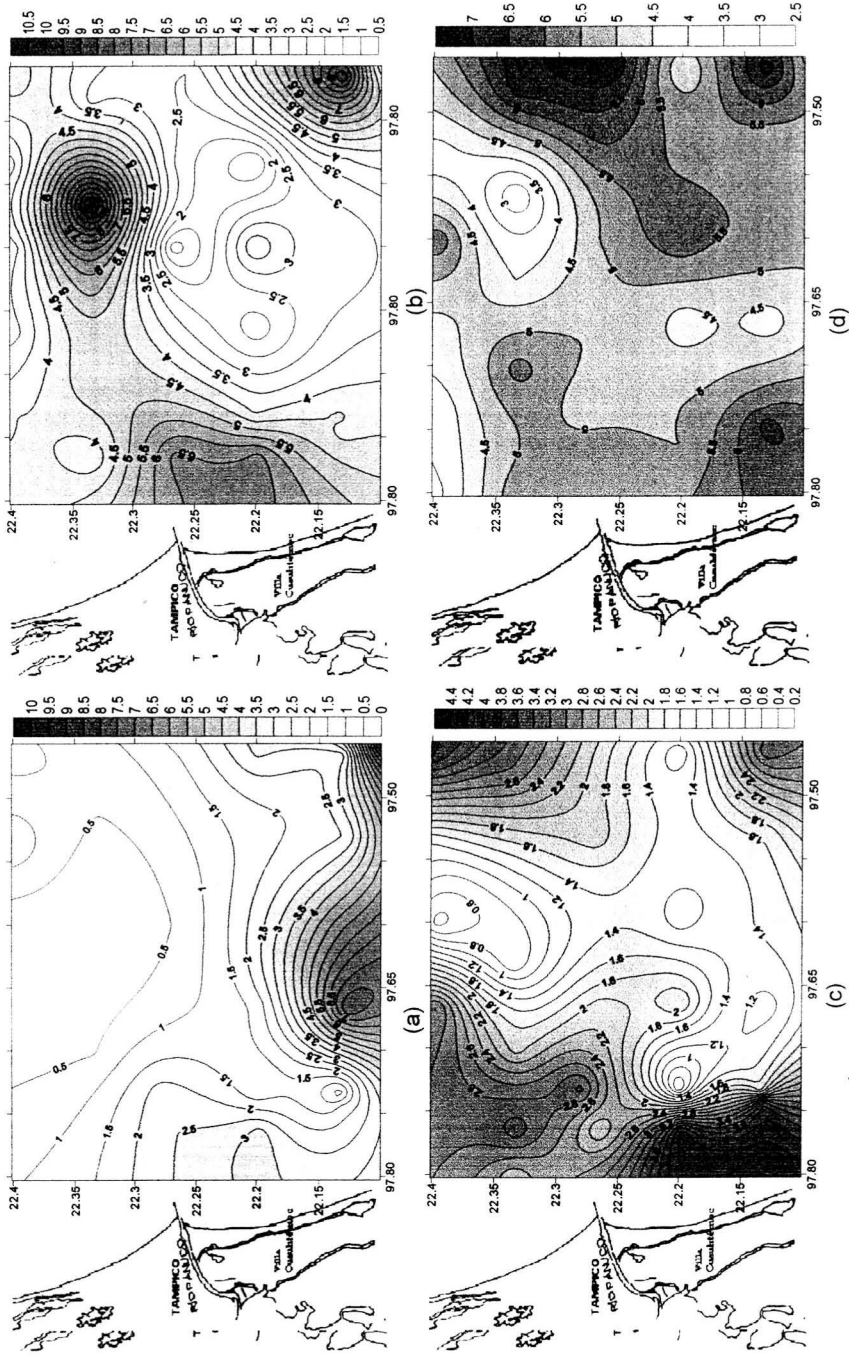


Figura 9. Distribución del hierro (%). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-2 fondo, (c) Pánuco-3 superficie, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.4 Manganeso.

El manganeso es uno de los elementos traza más abundantes de la litosfera, se presenta en los minerales con diferentes estados de oxidación. Durante el intemperismo los compuestos de manganeso son oxidados rápidamente formando óxidos de manganeso (Morales, 2002).

El manganeso se encuentra presente en concentraciones promedio para Pánuco-2 en superficie y fondo valores de 746 mg/Kg y 771 mg/Kg en material suspendido (Tabla. 8), respectivamente. En Pánuco-3 se obtuvieron concentraciones promedio en la superficie de 2794 mg/Kg y en el fondo de 2588 mg/Kg de material suspendido (Tabla. 9). En estos datos se observa que hay mayor concentración de manganeso durante Pánuco-3 ya que hay poca cantidad de material suspendido además de que hay mayor variabilidad en los datos, esto se puede deber a las descargas, en Pánuco-2 no hay tanta variabilidad a pesar de los vientos.

Las distribuciones de manganeso durante Pánuco-2 (Fig. 10), muestran una tendencia en superficie y fondo, de norte a sur lo que hace suponer que se ve influida por las corrientes litorales. En la superficie se observa (Fig.10a) que las concentraciones más altas se ubican en la zona sureste cerca de las plataformas petroleras, la variabilidad es mayor en la superficie que en el fondo. En el caso del fondo tiene un comportamiento similar al de la superficie, las concentraciones más altas se encuentran centradas en la zona costera y las plataformas petroleras (Fig. 10c). Sin embargo en la superficie y en el fondo se puede observar una tendencia similar encontrándose concentraciones más altas en el área suroeste cerca de la costa.

Las distribuciones durante Pánuco-3 (época de lluvias), registran las concentraciones más altas, posiblemente por el aumento de las descargas del río. Las zonas con más concentración de manganeso se encuentran a lo largo de la franja costera; las distribuciones del fondo tienen el mismo comportamiento que en la superficie, excepto que no hay concentraciones altas cerca de las plataformas petroleras (Fig. 10b y 10d).

En el área de estudio se presentan dos posibles fuentes externas importantes de carácter industrial como son las empresas Nitrocor S.A. de C.V. (Grupo Hascor) e Industrias Sulfamex S.A. de C.V. que tiene una serie de productos de manganeso.

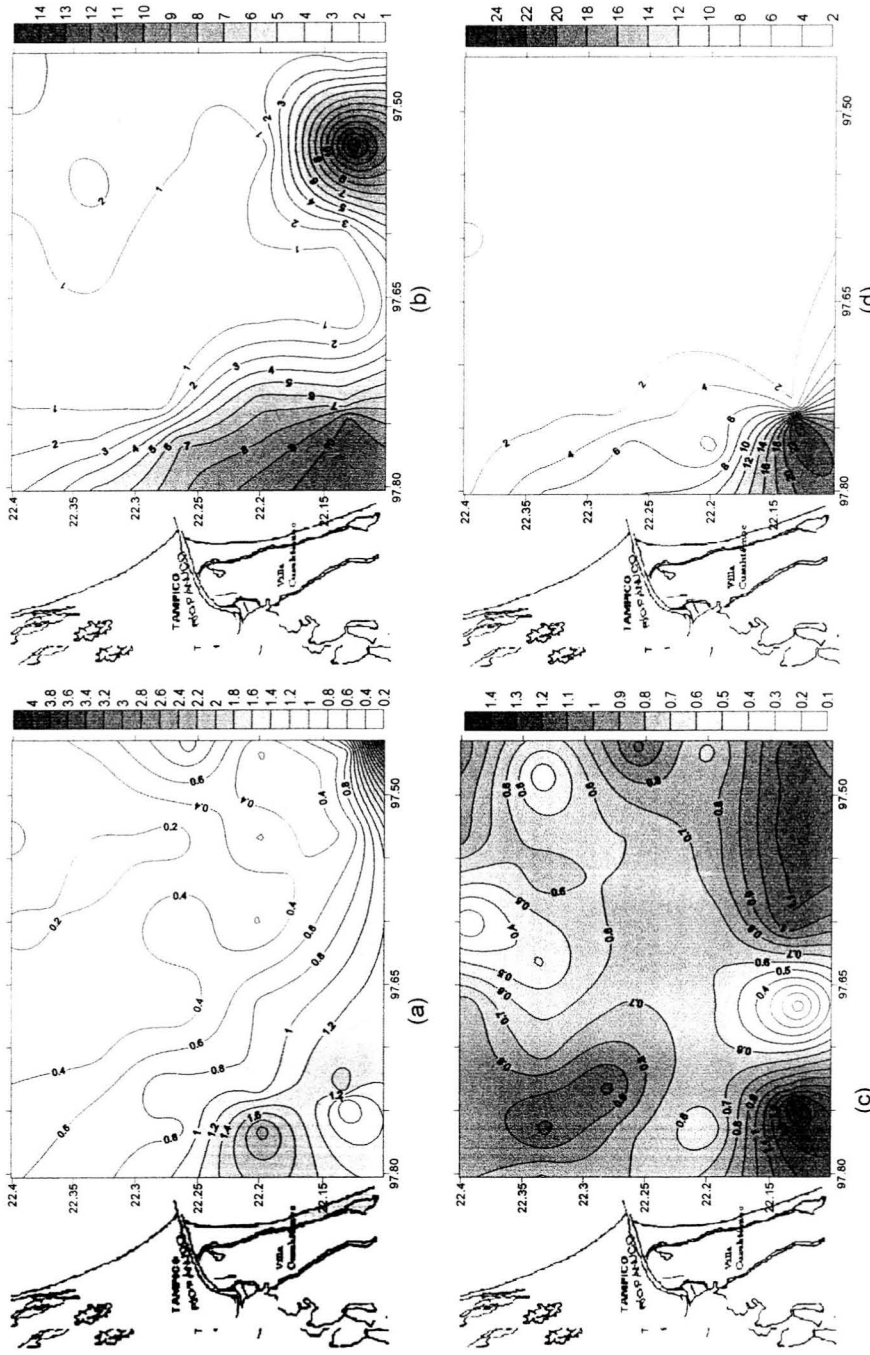


Figura 10. Distribución del manganeso (mg/Kg). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-2 superficie, (c) Pánuco-3 superficie, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.5 Cobre.

El cobre en concentraciones bajas, es un elemento esencial en los ecosistemas acuáticos, sin embargo las descargas industriales pueden aumentar considerablemente su concentración produciendo efectos nocivos a la salud de los organismos presentes.

Las concentraciones de cobre en Pánuco-2 para superficie y fondo fueron en promedio de 40.73 mg/Kg y 54.47 mg/Kg de material suspendido (Tabla 8), respectivamente. En Pánuco-3 fueron en la superficie y fondo de 305.25 mg/Kg y 178.76 mg/Kg (Tabla 9), respectivamente, encontrándose mayor variabilidad para Pánuco-3 en la superficie.

La distribución de cobre en Pánuco-2, en la superficie presenta concentraciones altas en la zona noroeste del área, cercanas a la costa (Fig. 11a). En la distribución del fondo (Fig. 11c) se observo el máximo de concentración hacia la zona sureste del área de estudio, cerca del área donde se ubican las plataformas petroleras. El patrón de distribución que se observa en esta época, alejado de la costa, puede ocurrir posiblemente por el efecto de los vientos y las corrientes que van hacia el sur

Para la época de lluvias se observa que en la área de la desembocadura del río se tiene concentraciones más elevadas y más dispersas (Fig. 11b y Fig. 11d). Las distribuciones del fondo y la superficie se concentran a lo largo del área costera, viéndose influida por las corrientes litorales. En la época de lluvias se observa más afectada la distribución en el fondo, probablemente por el incremento de las descargas o el aumento del cauce del río. La distribución en la superficie probablemente sea influida por la actividad industrial de Tamaulipas, por lo que se observan concentraciones muy altas en la costa norte.

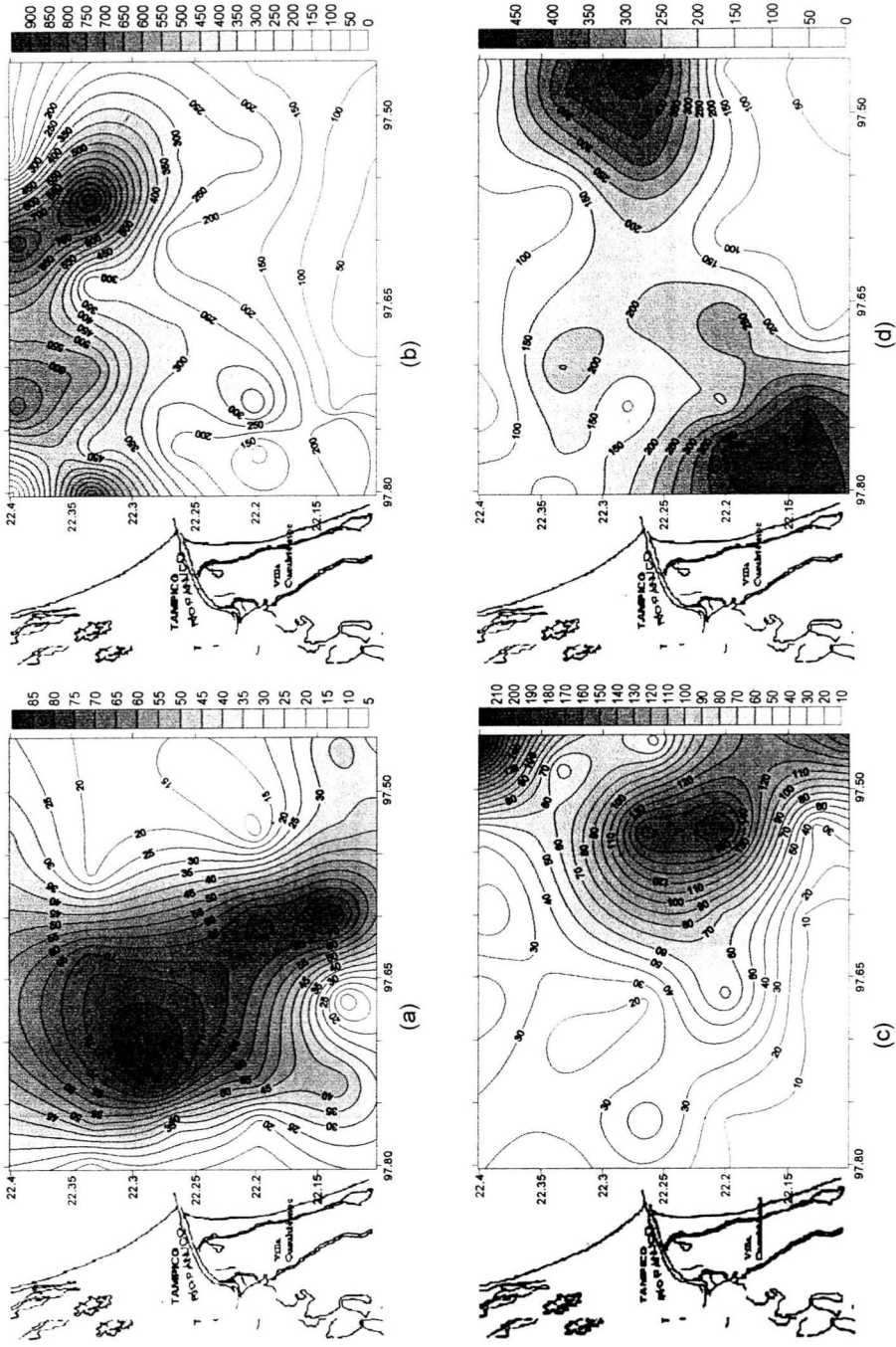


Figura 11. Distribución del cobre (mg/Kg). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.6 Cromo.

Al cromo se le considera como un metal esencial para los organismos a bajas concentraciones, pero cuando se encuentra en concentraciones elevadas es muy tóxico, principalmente cromo VI, generalmente, se encuentra asociado a desechos industriales (Morales, 2000).

Las concentraciones para cromo durante Pánuco-2 en superficie y fondo fueron de 57.99 mg/Kg y 60 mg/Kg de material suspendido en promedio (Tabla 8), respectivamente, donde se obtuvo mayor concentración y una mayor variabilidad para el fondo, sin embargo no se tiene una diferencia significativa. Para Pánuco-3, los valores fueron para la superficie de 119.65 mg/Kg de material suspendido y en el fondo de 44.67 mg/Kg de material suspendido (Tabla 9), los datos varían mucho más en la superficie. En general, las concentraciones de cromo fueron mayores para Pánuco-3.

En el caso de Pánuco-2 en la superficie, el cromo se concentra en la zona noroeste de la costa del área de estudio (Fig. 12a), cerca de la refinería y la zona industrial de Tamaulipas, por lo que se podría explicar las altas cantidades encontradas. La distribución de cromo en Pánuco-2 en el fondo es hacia el sur (Fig. 12c), es probable que exista una influencia por parte de las descargas del río (descargas industriales y municipales). Los valores más altos de concentración se presentan en el extremo sureste del área de estudio cerca de la plataforma petrolera.

Durante Pánuco-3 se tiene en la superficie una distribución hacia el norte del área costera (Fig. 12b), esto es probablemente favorecido por las corrientes litorales, en el fondo igualmente se observa una distribución hacia el norte (Fig. 12d), esto se presenta cerca de la desembocadura del río. Además tanto en fondo como en superficie se ve centrada la distribución del cromo a lo largo del área costera, posiblemente por el aumento de las descargas del río.

En la distribución superficial en las dos épocas hay mayor concentración en la zona industrial del área costera, además en la distribución del fondo se tienen valores más dispersos por lo que se pensaría que hay más movimiento e interacciones en el fondo.

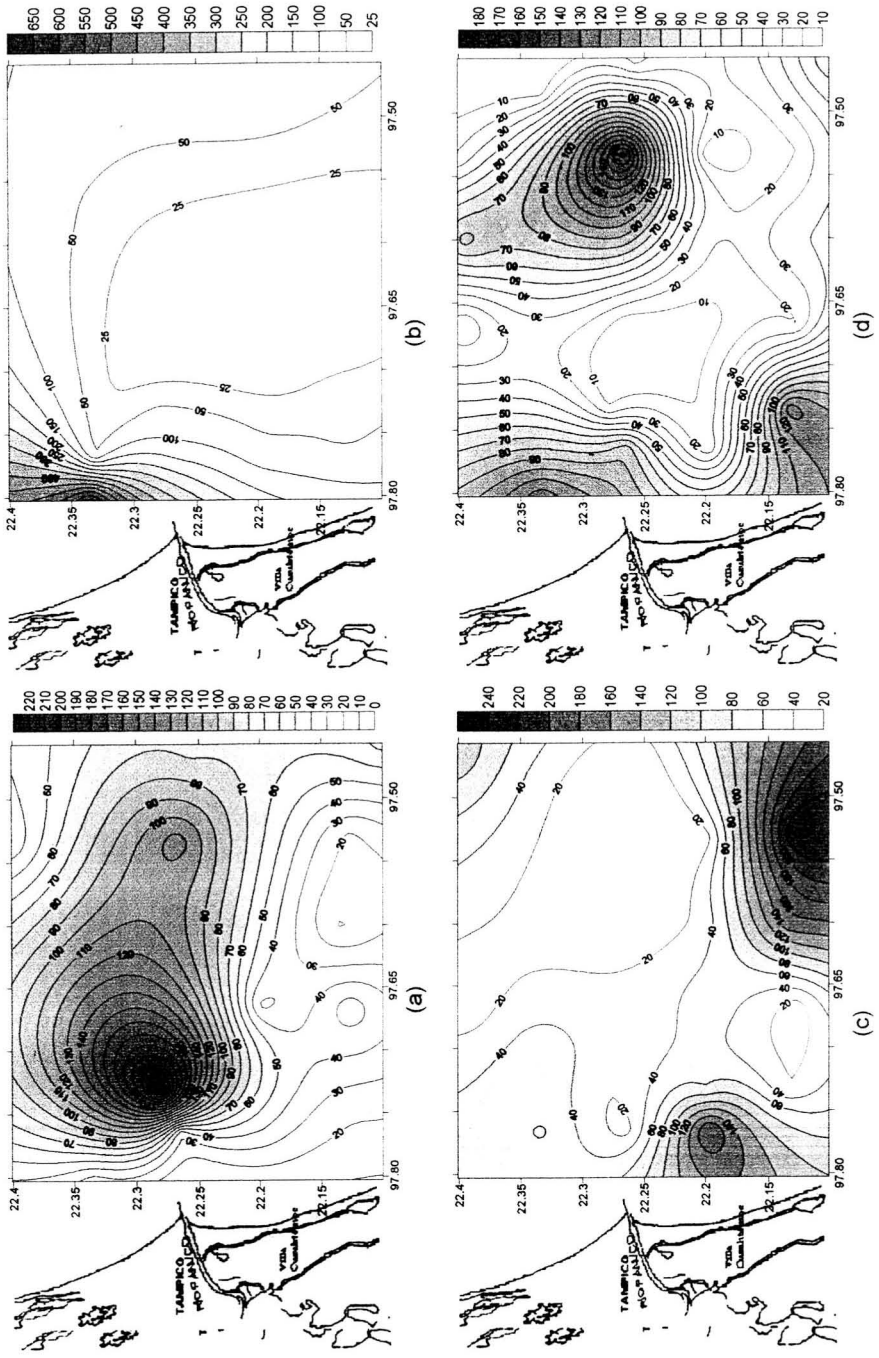


Figura 12. Distribución del cromo (mg/Kg). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.7 Níquel.

El níquel se encuentra asociado a las actividades petroquímicas, ya que es usado como catalizador en los procesos del refinado del petróleo (Merian, 1991).

Las concentraciones promedio de níquel en material suspendido, en Pánuco-2 superficie y fondo fueron de 90.23 mg/Kg y 84.19 mg/Kg respectivamente, en tanto que las concentraciones en Pánuco-3 fueron para superficie de 51.29 mg/Kg y en fondo de 45.90 mg/Kg. La variabilidad fue dependiente de la concentración de metal, por lo que hay menor variabilidad en el fondo en ambas épocas.

Se puede observar, que la distribución del níquel para Pánuco-2 en la superficie (Fig. 13a), en donde se encontraron valores altos en el área sureste de la zona de estudio, cercana a las plataformas petroleras, en general se observan valores más altos lejos de las costas, posiblemente por la influencia de los vientos de la época. En el fondo se observan (Fig. 13c), valores más altos frente a la desembocadura del río y hacia el norte del área de estudio.

En la época de lluvias (Pánuco-3), se observa un gradiente de concentración desde la costa hacia las zonas más profundas (Fig. 13b y Fig. 13d), esto es aparentemente debido a que las lluvias aumentaron el cauce del río siendo diluidas las concentraciones de este metal.

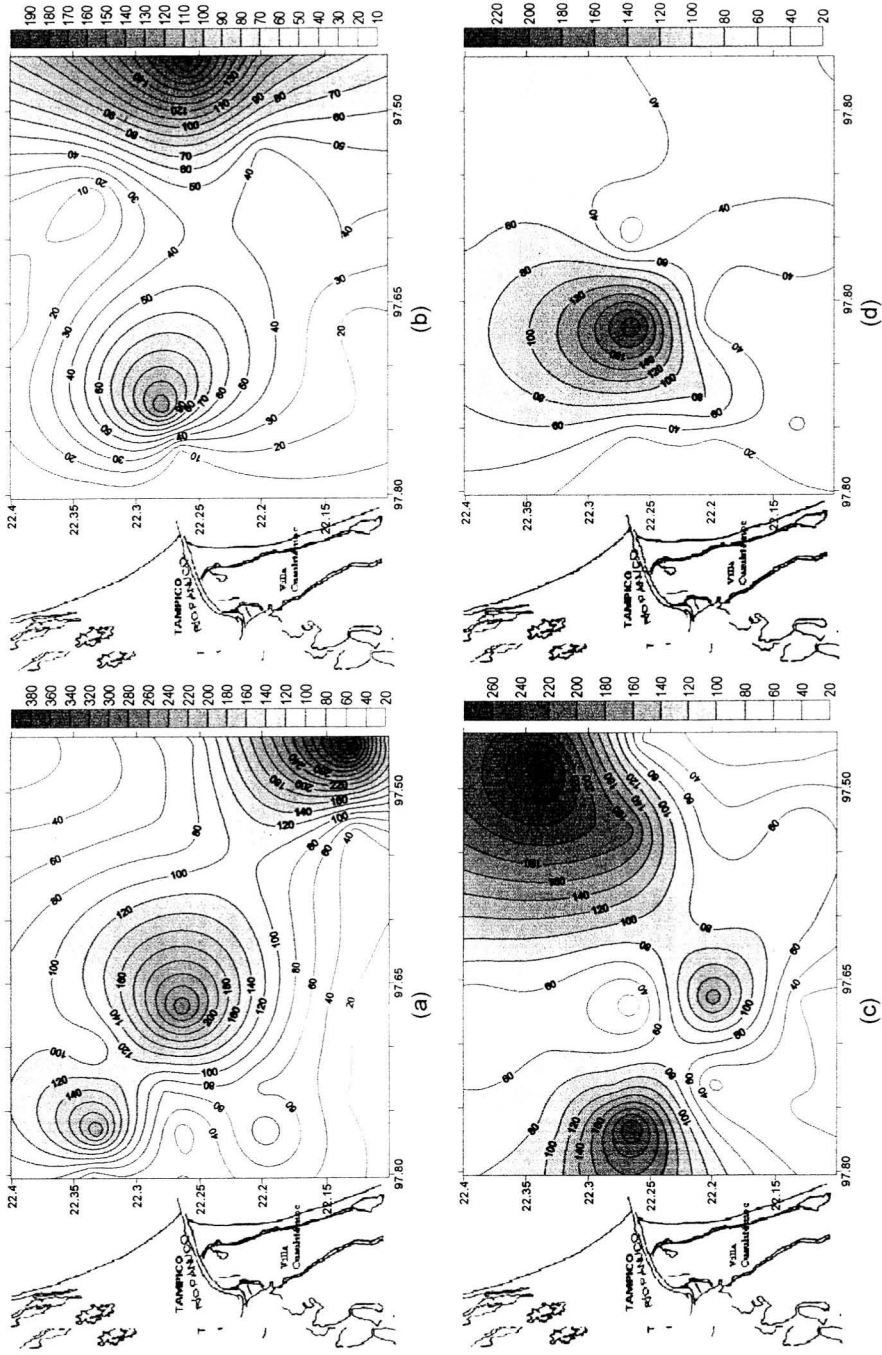


Figura 13. Distribución del níquel (mg/Kg). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.2.2.8 Plomo.

El plomo es un metal que puede tener distintos orígenes, ya sea de tipo antropogénico, o de fuentes naturales. Su introducción al ambiente marino puede ser por vía atmosférica, adicionalmente a las descargas fluviales.

En la cuantificación del plomo en material suspendido en la superficie y el fondo para Pánuco-2 las concentraciones promedio fueron de 61.13 mg/Kg y 64.97 mg/Kg (Tabla 8), respectivamente. Para Pánuco-3 fue en la superficie de 197.74 mg/Kg y en el fondo de 213.70 mg/Kg, (Tabla 9). La variabilidad es mayor en Pánuco-3 (época de lluvias) principalmente en el fondo.

En cuanto a la distribución para Pánuco-2 (época de nortes), en la superficie (Fig. 14a), se observan concentraciones altas enfrente de la desembocadura del río, con un gradiente en dirección sur. En las cercanías de las plataformas localizadas al sureste del área de estudio se presentaron valores altos. En el fondo, al igual que en la superficie, se tiene una distribución con una dirección al sur (Fig. 14c), éste comportamiento podría deberse a la influencia de las corrientes litorales de la época.

El patrón de distribución de plomo en época de lluvias (Pánuco-3), muestra los valores más altos hacia el norte, tanto en superficie como en fondo (Fig. 14b y Fig. 14d), lo cual puede estar asociado a las corrientes litorales. Los valores más altos encontrados en la superficie en el norte de la zona costera podrían estar asociados a las industrias localizadas en esta área.

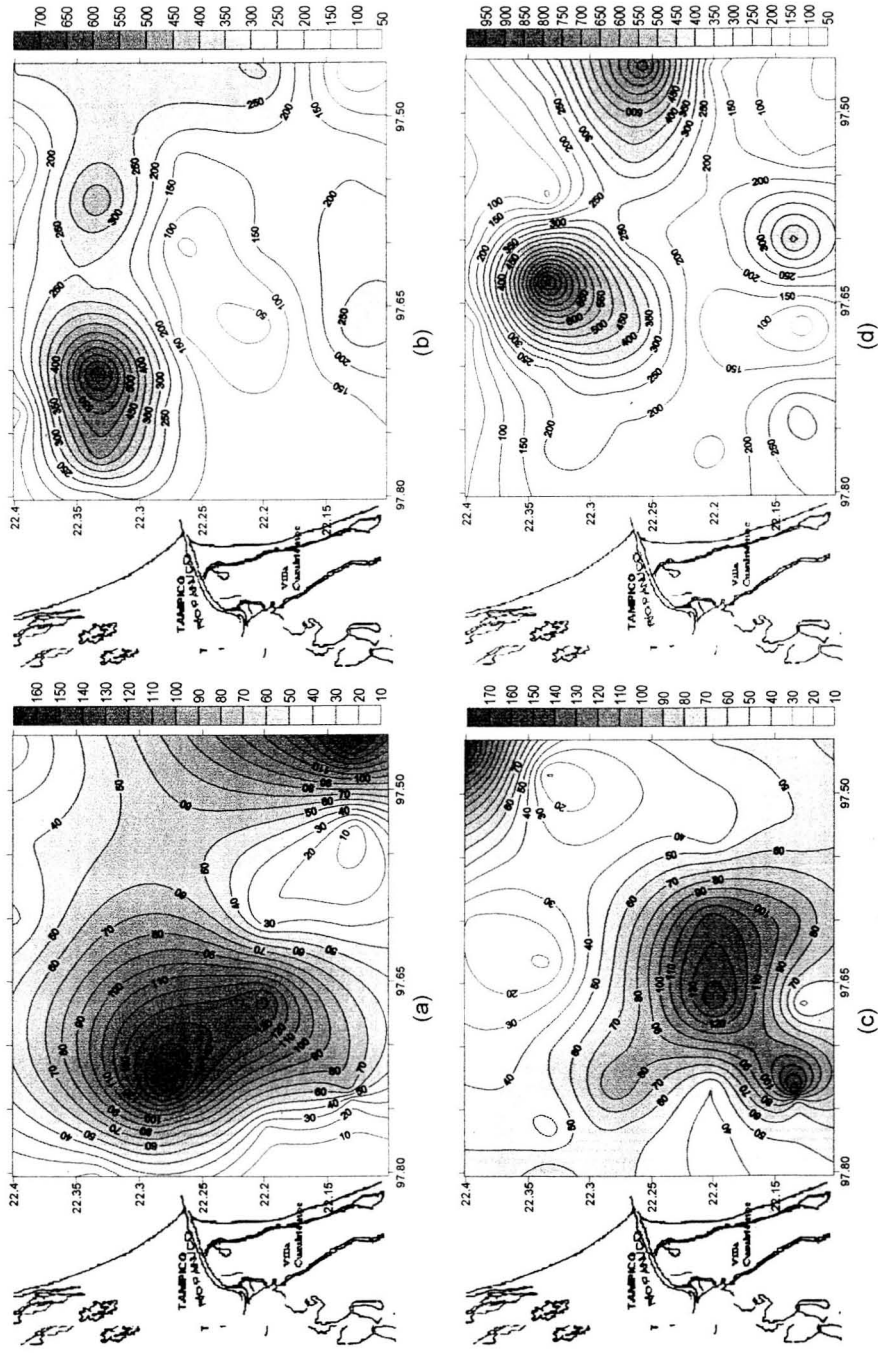


Figura 14. Distribución del plomo (mg/Kg). (a) Pánuco-2 superficie, (b) Pánuco-3 superficie, (c) Pánuco-2 fondo, (d) Pánuco-3 fondo.

5.3 RELACIÓN DE LOS METALES CONTENIDOS EN EL MATERIAL SUSPENDIDO.

Con el objeto de poder visualizar la distribución de la concentración de metales en el área, independientemente de la cantidad de material suspendido, se hizo un cálculo de la concentración del metal por litro de agua de mar. Los resultados se presentan en las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Metales asociados a material suspendido. Concentración de metales ng/L de agua marina. Pánuco-2 (época de nortes).

Parámetros	Material suspendido	Aluminio*	Calcio*	Cobre	Cromo	Hierro*	Manganeso*	Níquel	Plomo
Promedio superficie	2.17	137	59	88	101	40	1.35	131	100
D. E. superficie	1.69	115	69	72	98	48.5	1.53	108	69
Valor máximo	8.20	458	276	298	417	210	7.80	356	311
Valor mínimo	0.60	6	1	5.30	15	3	0.13	11	18
Promedio fondo	2.92	151	51	112	204	63	2.02	190	172
D. E. fondo	1.99	153	49	102	331	75	1.63	161	135
Valor máximo	8.20	695	151	346	1500	350	8.34	525	680
Valor mínimo	0.60	9	3	7	7	20	0.11	5.10	25

* µg/L

D. E. = Desviación estándar.

Tabla 11. Metales asociados a material suspendido. Concentración de metales ng/L de agua marina.. Pánuco-3 (época de lluvias).

Parámetros	Material suspendido	Aluminio*	Calcio*	Cobre	Cromo	Hierro*	Manganeso*	Níquel	Plomo
Promedio Superficie	1.00	60	56	343	191	39	2.74	46	180
D.E. Superficie	0.57	47	50	343	365	31	3.81	43	137
Valor máximo	2.80	178	151	1490	1150	120	14.21	181	540
Valor mínimo	0.10	4	3	330	0.2	4	0.02	0.8	1E-03
Promedio Fondo	1.50	115	95	259	79	75	3.157	64	247
D.E. Fondo	0.83	94	53	211	110	42	3.682	55	179
Valor máximo	4.10	465	320	755	345	240	15.168	235	643
Valor mínimo	0.10	13	8	15	1.1	4	0.003	4.70	17

* µg/L

D. E.= Desviación estándar.

En algunos casos las tendencias se comportaron diferentes, aunque se obtuvieron magnitudes diferentes, la mayoría de los resultados mantuvieron su tendencia igual a la de los resultados presentados en la tabla 8 y 9. Las excepciones fueron níquel y cobre aunque no fueron diferencias muy grandes.

Con el objeto de analizar el origen de los metales presentes en el material suspendido, es decir, como se comportan unos con respecto a otros, se llevo a cabo un análisis de correlación de Pearson.

Las correlaciones de los metales y material suspendido se muestran en la tabla 12 donde se observa que hay una relación significativa entre algunos de los elementos estudiados, lo que nos permite inferir las asociaciones presentes en el material estudiado. Los valores en negritas son las correlaciones más significativas

Tabla 12. Coeficiente de correlación de material suspendido y metales asociados.

	Aluminio	Calcio	Cobre	Cromo	Hierro	Manganeso	Níquel	Plomo	Material suspendido
Aluminio	1.00								
Calcio	0.34	1.00							
Cobre	-0.07	0.27	1.00						
Cromo	0.09	0.22	0.31	1.00					
Hierro	0.49	0.64	0.16	0.54	1.00				
Manganeso	0.15	0.50	0.16	0.25	0.41	1.00			
Níquel	0.31	0.01	-0.17	0.25	0.38	-0.07	1.00		
Plomo	0.10	0.30	0.33	0.13	0.31	0.20	-0.08	1.00	
Material suspendido	0.66	0.39	-0.04	0.46	0.60	0.16	0.49	0.06	1.00

Tamaño de muestra =120

Valor significativo =0.174 al 95% de confianza

Valor significativo =0.228 al 99% de confianza

El aluminio presenta una correlación directa con el material suspendido estadísticamente significativa al presentar una correlación de 0.66, de las más altas observadas, esto indica que gran parte del material suspendido contiene aluminio y por lo tanto es de origen terrígeno, presentando distribuciones similares. La asociación del calcio, hierro, níquel con el aluminio sugiere que estos elementos se encuentran asociados a las arcillas terrígenas. Si bien la

correlación de aluminio y calcio es estadísticamente significativa, pero por debajo de otros valores, sugiere la presencia de otra fuente de calcio, el cual puede ser CaCO_3 de origen biogénico.

Al formarse el CaCO_3 de origen biogénico, puede atrapar algunos elementos traza presentes en el medio, la asociación de plomo, cobre, y cromo con calcio sugiere una asociación de este tipo.

Los oxihidróxidos de hierro y manganeso son un mecanismo importante de remoción de metales disueltos. La alta asociación de cromo, plomo, níquel y manganeso sugieren un mecanismo de este tipo.

En general, los metales disueltos en el agua tienden a asociarse al material suspendido, el cual puede ser de origen terrígeno biogénico o autigénico, la forma en que los metales se encuentran en el material suspendido permite discernir entre los metales de origen natural, asociados al material terrígeno o los metales introducidos al medio por otros mecanismos.

El cobre tiene una correlación significativa con el calcio y plomo, el cobre se encuentra asociado a las fracciones de carbonato. El níquel tiene una correlación alta con el aluminio y hierro sugiriendo una asociación con las arcillas asociadas a las descargas continentales. Por otra parte el plomo posee una alta correlación con el cobre, hierro y calcio esto puede ser por su asociación con procesos biogénicos.

Observando el área costera se puede notar que la descarga del río y las actividades que se realizan influyen en el aporte de los metales estudiados, este panorama se muestra claramente en los diagramas de distribución. Los metales que se presentan en mayor cantidad son el aluminio, calcio, hierro y manganeso, siendo gran parte del material suspendido (aproximadamente del 10 al 20 %), en menor cantidad se encuentran los metales traza, que son plomo, níquel, cobre y cromo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

correlación de aluminio y calcio es estadísticamente significativa, pero por debajo de otros valores, sugiere la presencia de otra fuente de calcio, el cual puede ser CaCO_3 de origen biogénico.

Al formarse el CaCO_3 de origen biogénico, puede atrapar algunos elementos traza presentes en el medio, la asociación de plomo, cobre, y cromo con calcio sugiere una asociación de este tipo.

Los oxihidroxidos de hierro y manganeso son un mecanismo importante de remoción de metales disueltos. La alta asociación de cromo, plomo, níquel y manganeso sugieren un mecanismo de este tipo.

En general, los metales disueltos en el agua tienden a asociarse al material suspendido, el cual puede ser de origen terrígeno biogénico o autigénico, la forma en que los metales se encuentran en el material suspendido permite discernir entre los metales de origen natural, asociados al material terrígeno o los metales introducidos al medio por otros mecanismos.

El cobre tiene una correlación significativa con el calcio y plomo, el cobre se encuentra asociado a las fracciones de carbonato. El níquel tiene una correlación alta con el aluminio y hierro sugiriendo una asociación con las arcillas asociadas a las descargas continentales. Por otra parte el plomo posee una alta correlación con el cobre, hierro y calcio esto puede ser por su asociación con procesos biogénicos.

Observando el área costera se puede notar que la descarga del río y las actividades que se realizan influyen en el aporte de los metales estudiados, este panorama se muestra claramente en los diagramas de distribución. Los metales que se presentan en mayor cantidad son el aluminio, calcio, hierro y manganeso, siendo gran parte del material suspendido (aproximadamente del 10 al 20 %), en menor cantidad se encuentran los metales traza, que son plomo, níquel, cobre y cromo.

De acuerdo a la prueba de ANOVA realizada, se encontró que las concentraciones de cobre, níquel y plomo en la superficie y fondo durante las dos épocas, son altamente diferentes.

VI. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

- El análisis de los patrones de distribución del material suspendido permitió evaluar la influencia de temporalidad en la distribución y concentración de éste. En la época de nortes, se encontraron las concentraciones más elevadas en comparación con la época de lluvias. Las concentraciones más elevadas de material suspendido se encontraron en el fondo para ambas épocas.
- Los patrones de distribución del material suspendido y de los metales asociados son influenciados por las corrientes litorales, dependiendo de la época del año, encontrándose que durante la época de nortes las corrientes y el material suspendido van al sur y en la época de lluvias al norte.
- Los valores más altos de las concentraciones de metales asociados al material suspendido, excepto para el níquel, fueron encontrados durante la época de lluvias y en las muestras del fondo.
- Las concentraciones más altas de los metales se asocian a las descargas del río, existiendo una fuerte influencia del área costera inmediata a la desembocadura del río Pánuco. Las actividades costeras y las descargas costeras que existen en la región, sobre todo en Tampico, afectan la concentración y la distribución de los metales asociados al material suspendido
- Los metales asociados al material suspendido son de origen terrígeno, antropogénico, biogénico o autigénico. Las altas correlaciones que hay entre aluminio, hierro, cobre, plomo y cromo sugieren que los metales se encuentran asociados con las arcillas de origen terrígeno. Las asociaciones de metales con CaCO_3 sugieren su origen biogénico. La distribución de todos los metales se concentran en la desembocadura del río y a lo largo de la zona costera donde se concentran las industrias y actividades humanas sugiriendo su origen es antropogénico.

VII. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Aguayo, J. E.; Trápaga, R. 1996. Geodinámica de México y Minerales del Mar. Fondo de Cultura Económica. México, D. F. Pág. 72-79.
2. Acosta L., E. A. 1976. Estudio de contaminación en el estuario del Río Pánuco. Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pág. 1-24.
3. Al-Saleh, I.; Shinwari, N. 2002. Preliminary report on the levels of elements in four fish species from the Arabian Gulf of Saudi Arabia. *Chemosphere*. 48: 749-755.
4. Barak H.; Nurit K. 1997. Particulate Metals Contamination in the Kishon River Estuary, Israel. *Marine Pollution Bulletin*. 34(9) 706-711.
5. Cabrera R., M. A. 2003. Estudio de sedimentos del ambiente de plataforma frente al Río Pánuco. Tesis Maestría, UNAM, México, D. F., Pág. 8.
6. de Jong, V. N.; de Jong, D. J. December 2002. 'Global Change' Impact of Inter-Annual Variation in Water Discharge as a Driving Factor to Dredging and Spoil Disposal in the River Rhine System and of Turbidity in the Wadden Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 55(6): Pages 969-991.
7. Emeis, K.; Christiansen, C.; Edelvang, K.; Jähmlich, S.; Kozuch, J.; Laima, M.; Leipe; T. Löffler, A.; Lund-Hansen, L. C.; A. Miltner. July 2002. Material Transport from the Near Shore to the Basinal Environment in the Southern Baltic Sea: II: Synthesis of Data on Origin and Properties of Material. *Journal of Marine Systems*. 35 (3-4): 151-168.
8. Enciclopedia Océano de México. Vol. 1. Editorial Grupo Océano Págs. 81-102.
9. Fernández-Equiarte a., Gallegos García a. Y Zavala Hidalgo J: (1992). *Oceanografía física. Masa de agua y mareas de los mares mexicanos; atlas nacional de México*. Hoja IV. 9.1. Instituto de Geografía . UNAM.

10. Fong Lee, M. L. 1982 Geoquímica de algunos metales pesados en sedimentos de una laguna costera tropical: Chautengo, Gro., Méx. Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pág. 10-20.
11. Frache, R.; Manfrinetti, P.; Piccazo, M.; Tucci, S. 1986. Distribution and Transport of Particulate Fe and Cu in Suspended Matter of the Canyons of Genoa (Northwestern Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin*. 17(3):123-127.
12. Gordeev, V. V.; Rachold, V.; Vlasova, I. E. 2004. Geochemical behavior of major and Trace Elements in Suspended Particulate Material of the Irtysh River, the main Tributary of the Ob River, Siberia. *Applied Geochemistry* . 19: 593-610.
13. Grotti, M.; Soggia, F.; Abemoschi, M. L.; Rivaro, P.; Magi E.; Frache, R. 2001. Temporal Distribution of Trace Metals in Antarctic Coastal Waters. *Marine Chemistry*. 76: 189-209.
14. Grotti, M.; Soggia, F.; Dalla R., S.; Magi, E.; Frache, R. 2003. An in situ filtration system for trace element determination in suspended particulate matter *Analytica Chimica Acta*. 498: 165–173.
15. Guebuem K.; Han-Soeb Y.; Kodama, Y. 1998. Distributions of Transition Elements in the Surface Sediments of the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*. 18:1531–1542.
16. Harris, J. E. 1972. Characterization of Suspended Matter in the Gulf of Mexico – I Spatial Distribution of Suspended Matter. *Deep-Sea Research*. 19: 719-726.
17. Haswell, S. J. Atomic absorption spectrometry. Theory, design and applications. Elsevier Science. Vol. 5, 1991.
18. Hinrichs, J.; Dellwig, O.; Brumsack H. J. 2002. Lead in Sediments and Suspended Particulate Matter of the German Bight: Natural versus Anthropogenic Origin. *Applied Geochemistry*. 17: (5): 621-632.
19. Hudson, P. F. 2003. Event sequence and sediment exhaustion in the lower Pánuco Basin, Mexico. *Catena*. 52: 57–76.

20. Kingston, H. M.; Jassie, L. B. 1988. Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice. ACS Professional reference book. American Chemical Society, Washington. Pág. 7-29.
21. Kuss J.; Kremling, K. 1999. Spatial Variability of Particle Associated Trace Elements in Near-Surface Waters of the North Atlantic (30° N/ 60°W to 60° N/ 2°W), Derived By Large Volume Sampling. *Marine Chemistry* 68: 71-86.
22. Lacerda, L. D.; Gonçalves, G. O. 2001. Mercury Distribution and Speciation in Waters of the Coastal Lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Marine Chemistry* 76:47-58.
23. Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ) Newsletter. December 1993. No. 1.
24. Loring, D. H.; Rantala, R. T. T. 1992. Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-283.
25. Martínez H., E. 1982. Distribución de metales pesados en sistemas acuáticos naturales. Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pág. 6-31.
26. Merian, E. 1991. Metals and their compounds in the environment. VCH, USA, New York. Pág. 1101-1114
27. Morales V., M. 2000. Estudio químico de sedimentos de la plataforma continental de una porción del Pacífico Mexicano. Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pág. 33-64.
28. Olivera S., A. 1997. Estudio Geoquímico de sedimentos litorales del Pacífico Mexicano. Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, D. F. Pág. 104-108.
29. Prego, R.; Cobelo- García, A. 2003. Twentieth Century Overview of Heavy Metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*. 121: 425-452.
30. Quattrocchi, O. A. 1992. Introducción a la HPLC: Aplicaciones y práctica. Artes gráficas Farro. Argentina. Pág. 301-327

31. Reilly, C. Metal contamination of food. 2000. Elsevier Applied Science 2ª edición. London and New York. Pág.5-38, 105-129,196-201,222-225.
32. Rothery, E. 1988. Analytical methods for graphite tube atomizers. Varian. Australia.
33. Sadiq, M. 1992. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker. W.C. United States of American. Pág. 322-327; 212-215.
34. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. 2001. Principios de análisis instrumental. 5ª ed. McGrawHill. México. Pág. 219-241.
35. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. 1994. Analytical chemistry and introduction. 6ª ed. Saunder College Publishing. EEUU. Pág. 413-419.
36. Smith, C. N.; Stewart, T. H.; McDonald, Paul. 2003. Results from an Intensive Measurement Programme for Suspended Particulate Matter in a Region of the Irish Sea Between Anglesey and the Isle of Man. Continental Shelf Research. 23:1005-1018.
37. S. S. Colegio de químicos farmacéuticos biólogos. 1991. Validación de métodos analíticos. Centro de documentación S. S. México, Pág. 8.
38. Szefer, P.; Kim, B. S.; Kim, C. K.; Kim, E. H.; Lee, C. B. 2004. Distribution and Coassociations of Trace Elements in Soft Tissue and Byssus of *Mytilus Galloprovincialis* Relative to the Surrounding Seawater and Suspended Matter of the Southern Part of the Korean Peninsula. Environmental Pollution 129: 209-228.
39. Tamayo, J. 1999. Geografía moderna de México. 11ª Edición, México, D. F., Pág. 108-111,152-160,280-316, 347-359.
40. Varian. 1989. Analytical methods. Flame atomic absorption spectrometry. Varian Australia.
41. Varian. 1997. Espectrofotometría de Absorción Atómica por Horno de Grafito. México. Pág 2-18.
42. Welz, B.; Sperling. 1999. Atomic absorption spectrometry. M. WILEY-VCH, 3ª edición. Alemania. Pág. 361-433.

43. Zavala H., J; Morey, S. L.; O'Brien, J. J. 2003. Seasonal Circulation of the Western Shelf of the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 108 (C12),3389, 1-19.
44. Zhang, J.; Liuc, C. L. 2002. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 54: 1051–1070

VIII. APÉNDICE

APÉNDICE A

Horno de microondas.

En el proceso convencional de calentamiento para la digestión ácida se requieren de periodos extensos de tiempo. La digestión ácida clásica desprende elementos volátiles y refractarios, por lo que se requiere que las bombas de teflón se encuentren cerradas. El uso del horno de microondas ha venido a favorecer los tiempos de reacción.

Se trata, pues, de una radiación no ionizante que no produce cambios en la estructura molecular de las sustancias, siendo el agua el responsable de la transformación en calor de la energía de las microondas.

En el uso industrial y científico que se da a las microondas es para el calentamiento y secado de muestras analíticas hasta alimentos; donde se usan cuatro frecuencias 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 y $22,125 \pm 125$ MHz, la energía usada en este tipo de sistema es de 600 a 700 W.

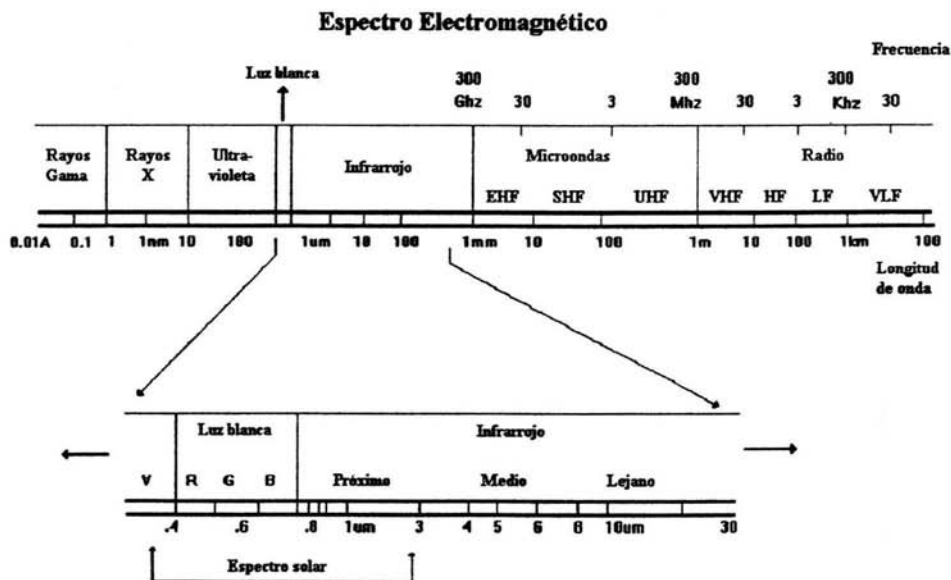


Figura 15. Espectro electromagnético.

Los mecanismos de interacción de las microondas con la materia son la conducción iónica y la rotación dipolar. La rotación dipolar es originada cuando el dipolo eléctrico, formado por las moléculas de oxígeno (negativas) y de hidrógeno (positivas), es sometido a un campo eléctrico exterior creando un momento de giro en cada molécula y obligándola a rotar. Por otro lado, un campo electromagnético produce un movimiento de iones, produciéndose calor debido a la resistencia eléctrica que presente el medio a este flujo de iones. La energía de microondas tiene una frecuencia de rango de 300 a 300,000 MHz (Kingston y Jassie, 1988).

La rotación del dipolo eléctrico, debida a las microondas, provoca choques y rozamientos con las moléculas vecinas, aumentando la energía cinética y la temperatura del líquido. Cuando las microondas cesan, las moléculas de los dipolos eléctricos tienden a desordenarse, produciéndose nuevos rozamientos y choques dando lugar nuevamente a energía térmica.

Cabe destacar que la rotación dipolar disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la conducción iónica aumenta con la temperatura. Este quiere decir que en primer lugar las microondas provocarán una mayor rotación y a medida que la temperatura se eleva la rotación comienza a disminuir y aumentando la conducción iónica. Las microondas son una energía electromagnética, esta energía es radiación ionizada.

La energía de microondas penetra a la muestra, ésta es absorbida por la muestra que depende del factor de disipación. La penetración de energía de microondas es considerada infinita en materiales transparentes, es considerada cero en los materiales tales como los metales, siendo reflectiva.

Instrumentación.

El microondas típico para el calentamiento de muestras analíticas consiste en 6 componentes: el generador de microondas o magnetrón, la guía de onda, la cavidad de microondas, el modo agitador, el circulador y la placa o disco giratorio.

La energía de microondas es producida por el magnetrón propagada por debajo de la guía de la onda e inyectada directamente dentro de la cavidad del microondas donde el modo agitador distribuye la llegada de energía en varias direcciones.

El magnetrón es un diodo cilíndrico con un ánodo y un cátodo (Figura 16). Se superpone en el diodo un campo magnético que se alinea con el cátodo. En el ánodo está un anillo de cavidades resonantes mutuamente juntas de modo que como un potencial de varios voltios se alcanza a través del diodo, resuenen los electrones lanzados, bajo influencia del campo magnético, y el magnetrón oscila. Los electrones oscilantes entregan energía al campo de la microonda que irradia de una antena incluida en el sobre del vacío del tubo. La mayoría de los instrumentos de la microonda usados para las disoluciones ácidas tienen un magnetrón con una frecuencia de la salida de 2450 ± 13 megaciclos. En estos instrumentos, el magnetrón recibe aproximadamente 1200W de la línea eléctrica energía que se convierte a 600 W de energía electromagnética. La energía restante se convierte al calor que debe ser disipado. En el sistema de microondas, usado para la preparación de la muestra, la salida de energía del magnetrón es controlada "completando un ciclo" el magnetrón para obtener un nivel medio de la energía.

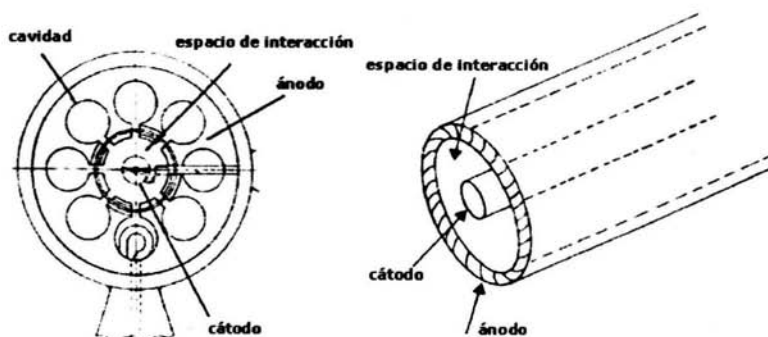


Figura 16. Magnetron.

El circulador terminal es un dispositivo que utiliza las ferritas y los campos magnéticos estáticos para permitir que las microondas pasen en la dirección delantera pero desvía las ondas reflejadas en una carga simulada donde la energía se disipa inofensivamente como calor

La guía de las ondas, las microondas generadas por el magnetrón son acanaladas al aplicador (cavidad de la microonda) por la guía de la onda. Las guías de la onda se construyen del material reflexivo tal como metal de hoja, y se diseñan para dirigir microondas a la cavidad.

El agitador de modos, es un ventilador formada de lámina que se utiliza para reflejar y para mezclar la energía que entra en la cavidad de la microonda de la guía de la onda. Un agitador del modo permite distribuir la energía que entra de modo que la calefacción de la muestra sea más independiente de la posición.

La cavidad de la microonda, El aplicador de la muestra en el cual se propagan las microondas es la cavidad de la microonda, las microondas que entran en la cavidad se reflejan en varias direcciones de pared a pared. El camino de las microondas es definido en los patrones o los modos reconocibles que tienen un principio y un fin. Las microondas que entran en las muestras absorbentes de la intercepción de las cavidades colocadas dentro de la cavidad de la microonda, y pierden energía con cada interacción hasta que sigue habiendo ninguna energía en una onda dada. La cavidad de la microonda se construye del metal, Porque es preocupante la corrosión de la cavidad por disoluciones ácidas.

Plato giratorio. Cuando las microondas entran en la cavidad, son distribuidas en los patrones (modos) por la reflexión de las superficies metálicas de la cavidad. Cuando un solo recipiente se coloca dentro de la cavidad, la energía de la microonda intercepta el recipiente de todas las direcciones. La uniformidad del calentamiento de los recipientes, puede ser aumentada

grandemente rotando los recipientes en una placa giratoria. Las placas giratorias tienen la disponibilidad de rotar 360° continuamente, o que gire 180° hacia adelante y hacia atrás. Se utiliza la rotación que se alterna al supervisar los dispositivos, tales como monitor de la presión, que está conectada con los recipientes de la reacción.

Recipientes para la digestión por microondas.

Un factor que es necesario definir es el factor de disipación (F.D.). El factor de disipación se define como la relación entre la fracción de energía de microondas disipada por la muestra, (como calor) y la fracción absorbida.- Cuando la energía de microondas penetra una muestra, la energía de microondas es absorbida a una velocidad dependiente del F.D. Las microondas no pueden penetrar en un recipiente de metal, pero sí atraviesan los recipientes no metálicos. Por lo que el factor de disipación para material transparente tiene un valor infinito, para materiales metálicos tienen un factor de cero y un valor finito para muestras absorbentes.

Recipientes utilizados para la digestión se deben construir de materiales, en los cuales las microondas no sean absorbidas por el recipiente sino que pasen a través del recipiente a las soluciones que se encuentren adentro. Tanto el Teflón (politetrafluoretileno (PTFE)) y el poliestireno y son los materiales excelentes para la construcción de los accesorios de la microonda. El nilón, sin embargo, no es un buen material. El cuarzo y el cristal fundidos son también buenos materiales para el uso en un ambiente de la microonda. El cuarzo, el cristal, y especialmente los plásticos son transparentes a la energía de la microonda y son conductores pobres del calor; son por lo tanto buenos aisladores cuando están utilizados como recipientes para la calefacción de microondas. Las dos consideraciones básicas en los materiales que eligen para construir los recipientes para el uso en disoluciones ácidas son estabilidad química y térmica. Sin embargo, el cuarzo y el cristal tienen buena estabilidad térmica pero no se pueden utilizar para las disoluciones que requieren el ácido fluorhídrico. El Teflón PFA es un material ideal para la construcción del recipiente para casi todos los usos ácidos de la disolución porque es resistente a todos los ácidos y tiene un punto de fusión de

aproximadamente 306 °C. Los recipientes del Teflón PFA se pueden utilizar con métodos de calefacción convencionales, pero su uso es restringido porque el Teflón PFA es un conductor extremadamente pobre del calor. Por otra parte, los recipientes del Teflón PFA son ideales para el uso en disoluciones de la microonda, porque el Teflón PFA es transparente a las microondas, la solución dentro del recipiente se calienta directamente y las paredes del recipiente actúan como aisladores. El único uso en el cual el Teflón no se podría utilizar para las disoluciones de la microonda sería esas disoluciones que utilizan el ácido fosfórico o ácido sulfúrico concentrado.

- Teflón es un plástico resistente al calor y presenta una inercia química extraordinaria a todos los disolventes y agentes químicos, excepto a los metales alcalinos en estado fundido y al flúor a presión y temperaturas elevadas. Frente al agua presenta una resistencia completa y una absorción absolutamente nula. El teflón es incombustible, no inflamable, antiadherente y no absorbe olores ni sabores. Además es aislante eléctrico y presenta resistencia total al envejecimiento y a los rayos ultravioletas.
- Poliestireno. Se distinguen varios tipos de poliestirenos con propiedades muy diferentes. Por ejemplo, el poliestireno cristal es un polímero puro del estireno, sin modificadores, lo que lo convierte en un material transparente, quebradizo e inflamable, pero con muy buenas propiedades eléctricas. El poliestireno expandido se prepara por polimerización, y a partir de él se obtienen las espumas aislantes; también se utiliza para embalar productos alimenticios y objetos frágiles. Otro poliestireno, traslúcido, muy resistente al impacto y a las bajas temperaturas, es el poliestireno de impacto, es menos resistente a la alteración química y al envejecimiento que el poliestireno clásico, y se utiliza sobre todo en las instalaciones de refrigeración y en la fabricación de tapones, vasos desechables y lámparas. Por polimerización del estireno con el propenonitrilo se obtiene otro tipo de poliestireno muy resistente al rayado y a la acción de los agentes químicos. Es un termoplástico (cuya polimerización se lleva a cabo en masa o en suspensión, mediante radicales libres).

APÉNDICE B

Espectroscopia de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica analítica que implica la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal (Varian, 1997). El espectrofotómetro de absorción atómica es un instrumento que utiliza este principio para analizar cuantitativamente hasta 68 elementos en solución en forma directa dentro de un amplio intervalo de concentraciones (niveles porcentuales a ppb).

No es aplicable para los gases nobles y varios gases comunes, cuyas líneas de resonancia se encuentran en la región del ultravioleta lejano.

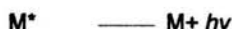
En un análisis por espectroscopia de absorción atómica, el elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado basal el cual absorberá la luz emitida por un haz luminoso de una de onda característica, proveniente de una lámpara de cátodo hueco, que se utiliza para su identificación y cuantificación. Por ejemplo, cuando un rayo de frecuencia característica atraviesa el vapor que contiene los átomos, estos absorben fotones pasando del estado basal al estado excitado, estos átomos al regresar a su estado basal, emiten fotones de la misma frecuencia (Olivera, 1997; Haswell, 1991).

Según la teoría cuántica, cada especie molecular tiene un estado de energía establecido. Cuando los fotones de la radiación pasan cerca de la molécula, la absorción llega a ser probable si la energía del fotón iguala la diferencia de la energía entre el estado basal y el estado de más alta energía de la molécula, estado excitado (Skoog, 1994). El proceso de excitación se muestra en la siguiente ecuación:



Después de un breve período, la especie excitada se relaja llegando a su estado original, o a su estado basal, lo más común posible es la transferencia de su exceso de energía a otros átomos

o moléculas en el medio. Este proceso, causa un aumento cuidadoso en la temperatura de los alrededores, es descrito por la ecuación:



La relajación puede también ocurrir por la descomposición fotoquímica de M^* para formar una nueva especie o por la reemisión fluorescente de la radiación. Es importante observar que el tiempo de vida de M^* es muy corto, por lo que su concentración en el momento es insignificante. Además, la cantidad de energía térmica eliminada durante la relajación es generalmente tan pequeña en cuanto a sea imperceptible. Así, las medidas de la absorción tienen la ventaja de crear el disturbio mínimo del sistema bajo estudio.

Espectroscopia de absorción atómica por flama y por horno de grafito.

La espectroscopia de absorción atómica por flama da muchas ventajas para el análisis de elementos en muestras convencionales, pero cuando se tiene la necesidad de un análisis más fino principalmente la detección a niveles bajos, se hace necesario el desarrollo de sistemas alternos de atomización tal como el horno de grafito.

La concentración de una muestra se determina midiendo la absorbancia de soluciones estándar donde la concentración es conocida y se interpola en una grafica de absorbancia contra concentración.

Las ventajas y desventajas de los dos tipos de espectrofotómetro de absorción atómica se resumen en el siguiente cuadro.

Tabla 13. Ventajas y desventajas del espectrofotómetro de absorción atómica de flama y de horno de grafito.

Espectrofotómetro de absorción atómica	Por flama	Por horno de grafito
Ventajas	Puede analizar hasta 68 elementos. Es sencillo y rápido. Económico.	Los intervalos de concentración se encuentran en un orden de partes por billón (ppb). La atomización es eficiente. El volumen de muestra que se utiliza es muy pequeña (μL). Pocas interferencias.
Desventajas	Los intervalos de concentración se encuentran en un orden de partes por millón (ppm). Interferencias. Baja eficiencia de atomización. El volumen de muestra que se utiliza es grande (mL).	Puede analizar aproximadamente 40 elementos. Lento. Costoso. Es mayor el efecto de las interferencias.

Instrumentación.

Un espectrofotómetro de absorción atómica debe tener básicamente cinco componentes que son: la fuente de radiación, el monocromador, el detector, el sistema de amplificación de lectura y el graficador, el atomizador.

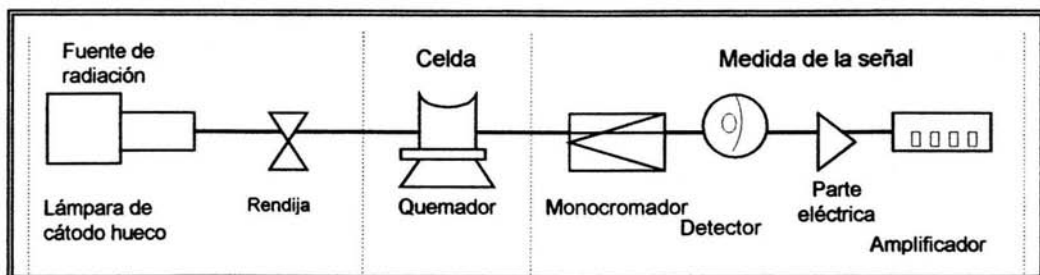


Figura 17. Esquema general del espectrofotómetro de absorción atómica

- I. Fuentes luminosas. Son utilizadas, la fuente continua y la de línea. Ejemplos de fuentes continuas son la lámpara de tungsteno, de deuterio o el arco de xenón y de fuentes de línea son las lámparas de cátodo hueco, lámparas de vapor de sodio, lámparas de descarga sin electrodo y láser. una medición de absorción atómica requiere de fuentes que emiten energía a la determinada longitud de onda analítica y por lo tanto se utilizan fuentes de línea, siendo tradicionalmente las lámparas de cátodo hueco y la de descarga sin electrodo. La lámpara de cátodo hueco, consta de un ánodo y un cátodo hueco encerrados en un cilindro de vidrio con una ventana apropiada para dejar pasar la radiación.

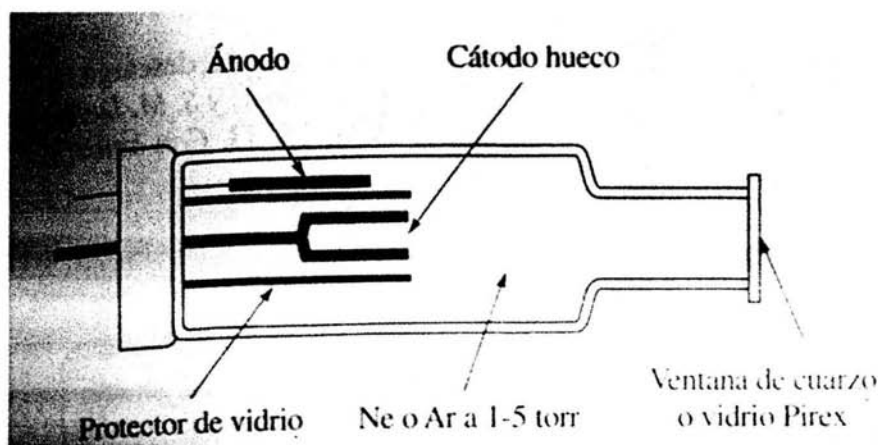


Figura 18. Lámpara de cátodo hueco.

- II. Monocromador. Es un filtro ajustable, que selecciona una región específica del espectro para la transmisión del detector y deshecha todas las longitudes de onda fuera de esta región. Tiene la función de aislar una línea simple de resonancia atómica del espectro de línea emitido por una lámpara de cátodo hueco. Los tres parámetros para la operación de un monocromador son: el control de longitud de onda, apertura de entrada, salida y dispersión. La banda de paso (slit o rendija) empleada depende de la complejidad de la región de la línea analítica que se seleccione.

- III. Detector. Tiene la función de convertir la radiación en una señal medible, normalmente eléctrica. El detector más usado es el tubo fotomultiplicador. El fotomultiplicador produce una señal eléctrica que es proporcional a la intensidad de luz, a la longitud de onda que ha sido aislada por el monocromador. Esta señal eléctrica es entonces amplificada y usada para usar una medida cuantitativa de absorción.
- IV. Amplificación. Existen dos tipos de amplificación:
- a. Corriente directa. Es la amplificación de la luz de la lámpara y de la emisión de los átomos en el vapor a la vez. No es eficiente ya que la muestra y la llama contribuyen junto con la señal de la lámpara. Este problema es fuerte en elementos que emiten fuertemente.
 - b. Corriente alterna. Antes de llegar a la flama la radiación se modula convirtiéndola en una señal alterna. la señal al llegar al detector tiene dos componentes uno continuo y otro alterno.
- V. Sistema de lectura y registro. Existe una variedad de dispositivos como son: el registrador gráfico; el medidor analógico; el medidor digital; el impresor; el microprocesador, registrador e impresor; sistema de datos y computadoras centrales.

En la atomización por flama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible y se transporta a una flama donde se produce la atomización (Skoog, 2001). En el método de flama se utilizan varios combustibles como se muestra en la tabla 14 donde enumeran los combustibles y los oxidantes más comunes; incluye las velocidades de combustión máxima, ya que son consideradas importantes, porque las llamas solo son estables en ciertos intervalos.

Tabla 14. Propiedades de la llama

Combustible	oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidad máxima de combustión (cm/s)
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
acetileno	Oxido nitroso	2600-2800	285

Las regiones más importantes de la llama son la zona de combustión primaria, la región interconal y la zona de combustión secundaria (Fig.19).

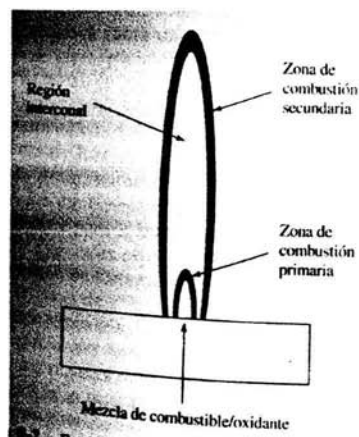


Figura 19. Partes de la flama

Estas zonas varían de acuerdo a la relación entre el oxidante y el combustible, y el tipo de ellos que se utilice. La zona de combustión primaria en una llama de hidrocarburos se reconoce por su coloración azul que proviene de los espectros de bandas de C_2 , CH y otros radicales. La

región interconal, es relativamente estrecha en flamas de hidrocarburos estequiométricas, puede alcanzar varios centímetros de altura como fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nítrico. La zona es frecuentemente rica en átomos libres y es la parte de la flama más ampliamente utilizada es espectroscopia. En la zona de combustión secundaria, los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables que se dispersan por los alrededores.

En cuanto a la absorción atómica por horno de grafito ha ganado gran reputación como técnica de análisis de rutina en química analítica por su capacidad de cuantificación de metales a niveles traza en una gran variedad de muestras. La generación de átomos libres en estado basal por medio de un atomizador de grafito, es una técnica complementaria a la absorción atómica convencional por flama, más que una técnica que la reemplaza.

Las técnicas de horno de grafito, generador de vapor e hidruros y flama para la generación de átomos en estado basal en absorción atómica, siguen siendo las más versátiles para la determinación de metales.

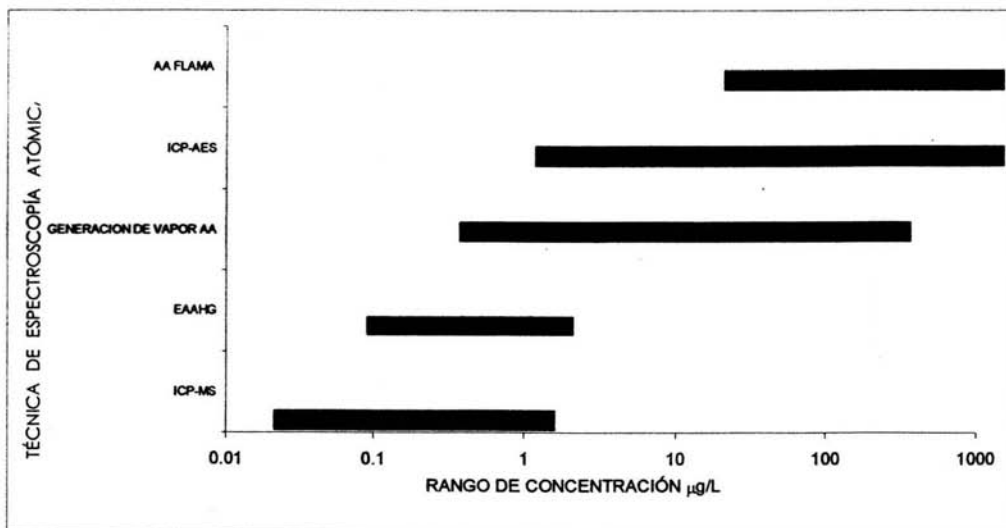


Figura 20. Rango de concentración de diferentes métodos de espectroscopia por absorción atómica

El sistema de atomización por horno de grafito reduce en gran proporción las limitaciones físicas y químicas presentes en el sistema de atomización por flama. Sin embargo la atomización por horno de grafito no es aplicable a los 67 elementos analizados por flama. Además el horno de grafito requiere de volúmenes pequeños de muestra (2-70 μL), donde no hay prácticamente pérdida de ella. Los métodos por flama requieren alrededor de 10 mL (Fig. 20).

En el sistema de atomización en horno de grafito, la vaporización del elemento se lleva a cabo mediante un programa de atomización, generando una densa población de átomos en estado basal por un largo periodo de tiempo (2-4 segundos), en contraste con la baja densidad de átomos y corto tiempo dentro de la flama.

El tubo de grafito es calentado por la resistencia al paso de una corriente alta (bajos voltajes) y protegido de la rápida oxidación por acción del oxígeno del aire con un flujo continuo de un gas inerte (N_2 o Ar) durante el proceso de atomización. La población de átomos libres en estado basal es producida en la sección central del tubo de grafito. El sistema es posteriormente enfriado utilizando una corriente de agua fría que pasa por sus paredes internas.

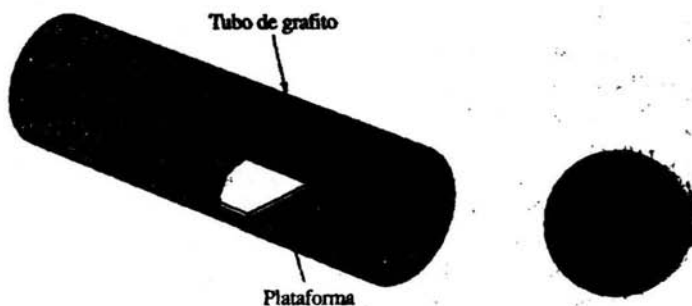
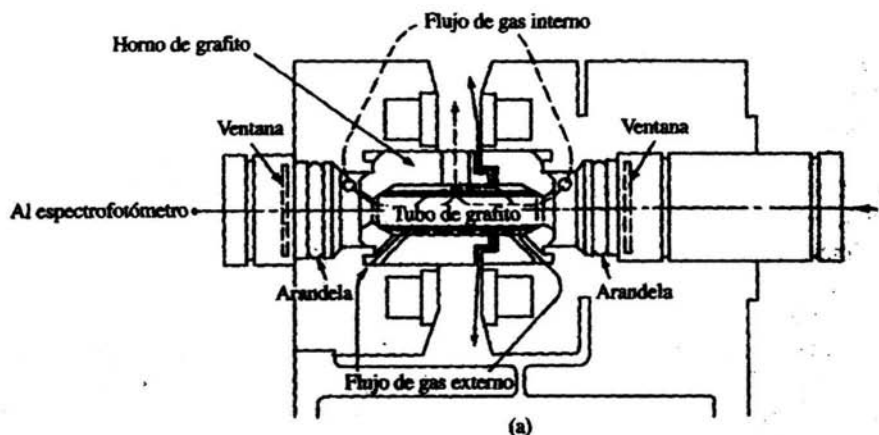


Figura. 21 Horno de grafito

- o Sistema de atomización. El sistema consta de un tubo de grafito colocado axialmente al camino óptico de la lámpara. La muestra es introducida a través de un pequeño orificio y depositada sobre la pared interna del tubo (Figura 21).
- o El tubo de grafito es un cilindro hecho de carbón de grafito de 2 cm de largo por 0.5 cm de diámetro interno y un orificio central donde se deposita la muestra (Figura 21). Se pueden encontrar diferentes tipos de tubos de grafito:
 - Tubos de partición. Diseñados para retener muestras de baja tensión superficial, evitando su desplazamiento a lo largo del tubo, y la aceptación de volúmenes mayores.

- Tubos de meseta. Diseñados para análisis que requieren plataformas pirolíticas.
- Tubos de partición cortada. Se puede usar con o sin plataforma pirolítica.
- La plataforma pirolítica es una pieza de grafito pirolítico sólido con una depresión central diseñada para contener un volumen máximo de 40 μL de muestra. Cubierta pirolítica consiste en una densa y dura capa de carbón pirolítico formada sobre el grafito sustrato. El grafito pirolítico proporciona una eficiente reducción del efecto por interferencias químicas.

Proceso de atomización.

La atomización por horno de grafito, es analizado un volumen fijo de muestra individualmente, en contraste con la atomización por flama donde la muestra es continuamente aspirada y muchas lecturas pueden ser tomadas durante un periodo establecido. La función del sistema de atomización por horno de grafito al igual que la flama es generar una población de átomos libres en estado basal de manera que la energía luminosa del haz pueda ser absorbida y medida.

El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

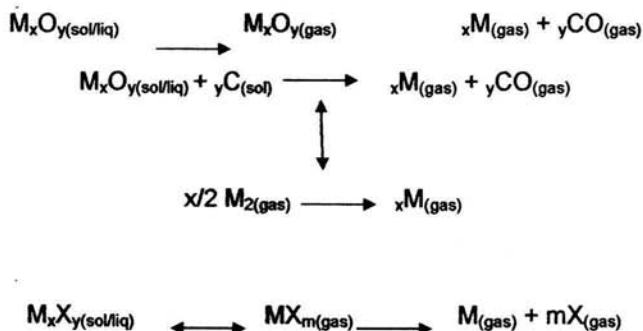
1. Secado. Remoción de los solventes de la muestra.
2. Calcinado o mineralizado. Eliminación de materia orgánica e inorgánica.
3. Atomizado. Liberación de átomos en estado basal.

En la generación de átomos libres, en el espectrofotómetro por horno de grafito, esta relacionado con la interacción que existe del grafito y el analito, así como del ambiente químico, influenciado este ultimo por el tipo de gas utilizado. El gas parece afectar la superficie de grafito he influenciar en la formación de especies dentro del propio horno.

La reacción de reducción de átomos asume una rápida reducción de óxidos de metal (analito) por el carbón. La baja temperatura de formación de átomos en los atomizadores de grafito sugiere el siguiente proceso de atomización:



Algunas de las rutas para la formación de átomos en fase gaseosa son las siguientes:



Interferencias.

El tipo de interferencias que se pueden encontrar pueden ser químicas, físicas, no específicas y de incandescencia.

Interferencias físicas: este tipo de interferencias es más pronunciada en flama, ya que la viscosidad y la tensión superficial de la muestra juega un papel importante en la eficiencia de nebulización. En el espectrofotómetro de horno de grafito puede ser afectado en la reproducibilidad de los resultados, debido a su efecto sobre el volumen de muestra inyectado y del grado de dispersión dentro del tubo.

Interferencias químicas: este tipo de interferencias se deben a la acción de especies propias de la matriz, preferentemente deben ser eliminadas durante la calcinación mediante la adecuada selección de parámetros. Estas interferencias pueden ser interferencias en fase de vapor o interferencias en fase condensada.

- Interferencias en fase de vapor ocurren cuando la nube atómica es alterada como resultado de interacciones de los componentes de la matriz del analito, como por ejemplo, la falta de disociación durante la atomización y la recombinación del analito

con una especie de la matriz, cambios en la proporción de remoción del analito por efecto de la cinética de la fase de vapor.

- Las interferencias en fase condensada se presenta cuando un compuesto volátil del analito es perdido durante la etapa de secado o calcinado antes de alcanzar la temperatura de atomización

Interferencias no específicas o de fondo: es una señal falsa usualmente provocada por absorción molecular de sales. Este tipo de interferencia es más severa en horno de grafito que en flama, debido al mayor tiempo de residencia de la muestra vaporizada a través del haz de luz.

Interferencias por incandescencia: se debe a la intensa señal de luz emitida por el tubo de grafito a altas temperaturas (>1000 °C).

Corrector de fondo de deuterio.

El sistema de corrección de deuterio corrige interferencias no específicas o de fondo que ocurren cuando el haz de luz se absorbe o dispersa por especies moleculares o partículas sólidas en la zona de lectura.

La corrección es relativamente simple con la ayuda de una fuente de radiación de tipo continuo, la cual es usualmente es una lámpara de deuterio y que representa un espectro de emisión intenso desde 190 nm hasta 425 nm. Esto cubre la región UV donde la mayoría de las líneas de absorción atómica ocurren. En un instrumento de absorción atómica, la señal de la lámpara de cátodo de hueco (HCL) y de deuterio (D₂) son moduladas mediante una pulsación secuencial y el detector está capacitado para diferenciar esta pulsación vía electrónica por modulación sincrónica. Cuando el detector recibe únicamente la señal de la lámpara de cátodo hueco, la absorbancia total es medida y cuando recibe la señal de la lámpara de deuterio solo la absorción de fondo es medida. La señal de fondo es entonces sustraída electrónicamente de la señal de absorbancia total y el resultado analítico corregido. Es indispensable que la señal de

ambas fuentes deben seguir el mismo camino a través del camino óptico, por lo que la optimización instrumento es importante para obtener una corrección con mayor exactitud.

Modificadores químicos.

El objetivo del uso de modificadores de matriz es el de alterar la volatilidad del analito o componentes de la matriz para reducir y/o eliminar interferencias químicas y de absorción de fondo.

Los efectos deseables con el uso de modificadores químicos son:

1. desplazar la temperatura de atomización a un valor más alto o más bajo, para evitar la aparición simultanea de la absorción atómica y no atómica.
2. permitir temperaturas de calcinación mayores para reducir la volatilidad del analito, que conduzca a la remoción de material interferente previo a la atomización.
3. mejorar la sensibilidad analítica asegurando que aparezca un solo pico de atomización más que picos ensanchados, los cuales resulten de la descomposición de diferentes especies moleculares presentes en la muestra.

La utilización de los modificadores puede ser variada:

- ❖ Para remover a temperaturas bajas componentes de la matriz, de tal forma que la señal del analito no se vea afectada por su influencia.
- ❖ Para proporcionar menor volatilidad al analito permitiendo así elevar la temperatura de calcinado

Dentro de los modificadores el paladio ha proporcionado una mejor estabilidad para la mayoría de los elementos analizados por horno de grafito, esto debido a la formación de aleaciones Pd-analito, lo cual permite el uso de temperaturas de mineralización mayores, así como el ligero desplazamiento de la temperatura de atomización, permitiendo la reducción o eliminación de interferencias químicas y de absorción de fondo.

En el caso de la determinación de calcio por flama podemos encontrar interferencias causadas por la ionización del calcio (Varian, 1989), ésta puede ser sustituida por la adición de un elemento más fácilmente ionizable tal como potasio, por lo que se usa KCl cloruro de potasio (2000-5000 $\mu\text{g/mL}$)

APÉNDICE C

Apéndice C1. Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-2 superficie.

Estaciones	Material particulado (mg/L)	Aluminio %	Calcio %	Cobre mg/Kg	Cromo mg/Kg	Hierro %	Níquel mg/Kg	Plomo mg/Kg	Manganeso mg/Kg
E1	0.2	6.81	5.79	26.50	74.00	10.00	198.00	ND	4190.20
E9	2.1	10.15	4.18	44.57	ND	0.19	20.24	75.14	1495.54
E11	1.5	10.94	2.58	4.87	56.80	8.00	13.40	69.87	1224.89
E13	1.9	14.77	3.58	81.74	9.11	5.26	ND	25.74	796.44
E15	8.2	5.59	3.36	36.30	18.24	2.56	32.57	4.11	451.44
E17	0.7	9.66	1.37	38.29	60.86	2.86	394.00	166.29	742.20
E27	1.9	9.96	1.78	54.89	58.26	1.05	55.37	ND	863.13
E29	0.9	0.68	2.78	ND	28.11	1.70	ND	143.22	838.27
E31	1.2	1.58	0.83	71.25	ND	ND	ND	20.67	177.12
E33	0.8	11.99	3.25	7.75	ND	ND	ND	ND	634.43
E35	1.3	9.21	0.38	ND	ND	3.08	ND	105.15	178.95
E45	1.8	4.32	3.55	86.22	231.78	2.22	61.22	172.61	943.02
E47	0.6	5.62	0.83	ND	ND	ND	278.83	ND	256.73
E49	1.3	5.76	0.92	ND	ND	0.53	ND	ND	597.42
E51	1.2	ND	0.12	ND	115.08	ND	66.75	ND	107.20
E53	1.2	11.70	15.58	ND	67.67	1.67	77.50	80.75	1056.53
E64	1.5	0.62	2.00	50.53	ND	1.33	222.13	ND	706.03
E66	2	6.23	1.39	ND	ND	0.49	80.55	ND	334.87
E68	2.3	8.99	1.08	72.91	ND	0.13	ND	ND	299.45
E70	4.9	2.51	1.02	19.02	ND	0.17	ND	ND	140.03
E72	1.9	1.59	1.32	ND	ND	0.52	27.22	42.95	295.44
E89	1.2	5.99	0.83	ND	ND	0.23	ND	54.33	280.62
E91	5	6.50	1.10	ND	ND	0.14	ND	28.90	174.93
E93	1.4	14.29	1.07	36.07	32.00	1.43	43.50	39.86	467.53
E95	2.4	3.69	0.83	ND	ND	0.30	4.38	13.42	232.35
E108	2.7	3.62	7.15	9.63	23.67	1.48	13.52	6.56	738.87
E109	2.4	2.66	3.54	34.25	33.00	2.50	10.88	72.25	743.31
E110	3.7	4.68	4.19	17.62	37.92	3.24	96.24	16.57	2107.96
E111	4.7	7.88	3.47	ND	23.38	1.70	18.15	23.15	563.99

ND = No detectado

Apéndice C2. Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-2 fondo.

Estaciones	Material particulado (mg/l)	Aluminio %	Calcio %	Cobre mg/Kg	Cromo mg/Kg	Hierro %	Niquel mg/Kg	Plomo mg/Kg	Manganeso mg/Kg
E1	1.4	4.05	0.36	166.43	ND	ND	ND	63.43	953.60
E9	4.6	9.32	5.26	8.13	20.65	1.74	28.28	147.85	1093.33
E11	3.6	5.84	4.24	0.19	10.56	1.11	15.25	47.00	31.68
E13	1.4	12.43	3.48	8.71	151.50	1.43	71.14	95.00	1104.24
E15	1.2	9.72	2.28	26.00	244.17	1.67	77.92	51.33	1203.12
E17	0.6	14.94	13.24	ND	ND	3.33	8.50	ND	1203.73
E27	5.4	5.63	5.26	ND	62.46	0.37	13.67	39.48	647.82
E29	1.8	1.87	3.57	73.56	52.33	2.22	175.83	149.89	630.52
E31	1.8	1.38	3.43	68.39	28.22	1.11	66.22	128.00	610.80
E33	1.5	9.01	2.53	172.93	11.33	1.33	46.93	32.60	742.96
E35	1.9	1.74	2.00	ND	ND	1.05	9.95	49.00	ND
E45	2.6	3.96	5.96	28.42	20.31	3.08	100.85	90.65	1031.59
E47	2.8	4.31	3.31	18.14	ND	2.14	6.61	75.39	717.55
E49	1.5	2.35	5.20	ND	ND	1.33	ND	ND	628.89
E51	2.1	1.24	2.43	164.71	ND	1.90	187.24	ND	603.73
E53	1.1	2.92	3.45	45.64	6.36	1.82	38.91	ND	1032.95
E64	3.2	6.90	5.72	23.75	61.91	3.13	86.53	35.47	1027.20
E66	3.1	6.21	2.95	15.00	57.26	1.94	59.00	49.48	640.72
E68	3.1	1.77	1.53	ND	ND	0.65	ND	8.03	386.27
E70	1.8	0.51	1.98	ND	ND	1.11	ND	37.72	658.08
E72	7.7	9.03	3.90	44.83	30.14	2.73	276.37	8.77	308.49
E89	3.1	6.62	3.97	50.19	6.29	3.23	46.55	25.68	883.92
E91	6.4	2.29	1.92	10.70	ND	0.31	ND	17.33	199.15
E93	1.6	4.33	1.69	33.94	ND	1.25	ND	67.50	843.40
E95	1.1	7.18	3.64	216.55	95.27	3.64	201.27	179.27	966.04
E108	2.7	14.76	4.56	10.89	52.22	2.22	100.41	68.96	682.90
E109	2	0.45	3.81	48.75	12.25	2.00	246.30	55.45	734.32
E110	8.2	1.26	4.48	8.33	183.29	4.27	56.76	36.00	507.00
E111	5.5	4.96	6.67	8.53	51.42	3.82	15.93	64.93	1516.46

ND = No detectado

Apéndice C3. Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-3 superficie.

Estaciones	Peso material particulado (mg/L)	Aluminio %	Calcio %	Cobre mg/Kg	Cromo mg/Kg	Hierro %	Níquel mg/Kg	Plomo mg/Kg	Manganeso mg/Kg
E1	0.4	ND	3.56	102.00	ND	5.00	76.25	ND	1381.60
E9	1.3	3.16	8.60	80.31	47.15	4.62	21.15	117.38	6237.18
E11	0.6	3.29	2.17	24.67	ND	3.33	15.67	289.43	406.90
E13	0.8	5.45	2.48	59.63	0.25	2.50	40.13	ND	1379.80
E15	0.1	ND	12.50	64.00	ND	4.00	ND	192.50	15068.40
E17	0.2	10.55	1.58	ND	ND	10.00	ND	4.75	2093.70
E27	1	4.05	6.30	402.30	ND	4.00	37.10	111.56	6517.44
E29	1.2	0.51	1.63	ND	ND	1.67	ND	32.80	712.53
E31	0.5	10.84	3.85	ND	ND	4.00	ND	167.20	1244.68
E33	1.9	5.02	1.76	269.95	ND	1.05	36.16	165.74	337.34
E35	0.4	10.78	2.53	146.75	87.50	5.00	109.25	309.50	1487.85
E45	1.5	11.88	8.26	252.67	58.53	5.33	120.60	235.67	149.96
E47	0.6	5.34	1.71	306.67	ND	3.33	ND	87.83	26.07
E49	2.8	0.75	0.49	163.00	ND	0.71	ND	38.07	17.34
E51	0.8	17.73	2.84	306.63	ND	2.50	ND	134.38	1244.55
E53	0.8	0.69	18.19	ND	ND	2.50	193.38	295.63	1352.55
E64	1.1	6.01	6.64	369.09	50.91	3.64	ND	490.45	2239.67
E66	0.4	1.10	5.38	600.50	ND	5.00	ND	756.75	188.35
E68	1.4	10.62	7.32	249.86	ND	5.71	ND	240.86	1381.46
E70	1.1	5.13	12.89	959.27	44.64	10.91	2.55	404.18	2327.58
E72	0.7	6.47	4.04	292.86	ND	2.86	ND	ND	1411.20
E85	0.9	ND	7.56	80.56	ND	4.44	ND	ND	2769.49
E87	1	8.21	4.46	734.00	ND	4.00	ND	41.00	923.14
E89	0.7	5.72	2.57	513.71	ND	2.86	6.00	183.14	675.06
E91	0.7	2.06	2.67	850.43	ND	2.86	ND	160.14	635.49
E93	1.5	1.25	2.25	2.20	ND	2.67	ND	52.27	1697.89
E95	0.4	12.82	4.68	26.75	ND	5.00	ND	249.75	2431.10
E108	1.7	5.50	8.91	874.82	678.35	4.71	0.47	148.35	5148.61
E109	1.5	7.12	8.82	181.13	129.60	6.67	8.07	180.13	6868.09
E110	1.5	7.56	9.21	73.20	69.13	6.67	ND	124.20	8098.89
E111	1.4	3.80	7.27	254.86	30.43	4.29	ND	125.21	10152.89

ND = No detectado

Apéndice C4. Concentraciones de metales y material suspendido. Pánuco-3 fondo.

Estaciones	Material particulado (mg/L)	Aluminio %	Calcio %	Cobre mg/Kg	Cromo mg/Kg	Hierro %	Níquel mg/Kg	Plomo mg/Kg	Manganeso mg/Kg
E1	1.5	ND	6.20	33.80	69.87	5.33	49.80	27.20	940.96
E9	1	9.35	9.48	452.30	135.60	6.00	28.50	310.00	2223.44
E11	1.4	6.33	5.31	67.64	19.79	4.29	25.43	11.97	1827.53
E13	1.1	16.15	8.45	84.64	39.55	5.45	56.45	469.82	344.31
E15	1.6	2.26	8.00	ND	19.94	5.00	19.88	78.91	1192.21
E17	1.1	3.92	8.00	38.32	ND	7.27	27.55	64.59	1372.13
E27	1.2	11.24	7.33	194.08	12.08	5.00	79.92	175.38	5635.62
E29	1.4	5.00	6.64	304.21	5.86	4.29	24.50	98.19	952.67
E31	1.7	7.49	8.22	73.47	22.76	5.88	45.76	170.82	1193.44
E33	1.5	3.45	6.20	ND	3.27	5.33	ND	177.60	1160.03
E35	1.8	7.10	5.17	86.17	17.94	4.44	24.56	162.83	718.13
E45	1.7	13.14	7.04	87.12	10.65	4.71	ND	207.94	1027.14
E47	0.8	14.61	7.00	208.50	1.38	5.00	222.00	426.25	1425.43
E49	2.8	2.81	4.71	195.32	87.64	5.00	10.00	211.89	789.09
E51	1.7	5.40	4.59	391.41	186.12	5.88	53.94	378.41	865.20
E53	0.8	10.61	5.31	494.75	10.25	7.50	ND	786.00	869.05
E64	0.8	2.61	7.25	161.63	ND	5.00	ND	216.13	2538.05
E66	0.7	5.01	8.29	258.00	ND	5.71	ND	241.00	1811.49
E68	0.1	ND	8.00	ND	ND	4.00	ND	989.00	ND
E70	2.4	2.34	2.84	64.79	ND	2.50	ND	40.79	619.98
E72	1.5	6.03	6.34	395.47	6.47	6.67	ND	214.80	821.03
E85	1.2	1.10	5.25	147.33	ND	3.33	ND	51.75	1793.12
E87	1.1	12.45	4.82	13.82	ND	3.64	ND	16.45	1129.95
E89	2.3	7.43	5.05	71.78	0.57	4.35	ND	33.57	1008.45
E91	4.1	11.35	7.80	91.59	84.12	5.85	57.41	101.98	2413.01
E93	2.7	6.88	4.20	119.44	21.59	3.70	ND	43.67	617.87
E95	0.8	14.30	6.09	64.38	ND	5.00	ND	97.25	1313.05
E108	1.5	5.99	7.99	63.80	127.13	5.33	ND	171.27	6356.03
E109	1.9	6.18	7.84	190.84	86.53	5.26	2.47	191.16	6827.76
E110	1.6	5.48	7.78	472.00	13.56	5.00	7.75	134.19	ND
E111	0.6	2.18	7.83	ND	ND	6.67	44.33	322.83	25279.23

ND = No detectado

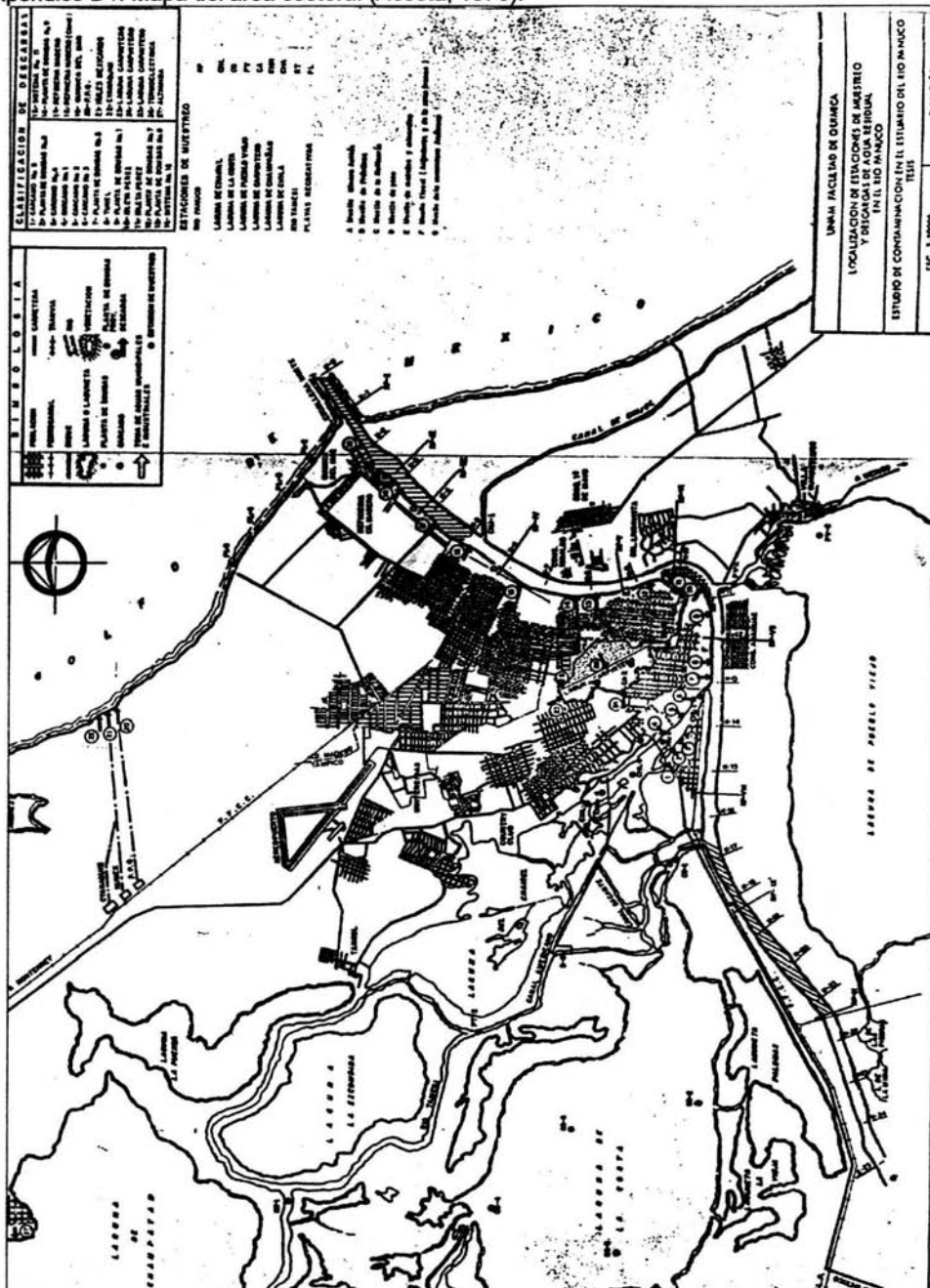
Apéndice C5. Coordenadas de las estaciones.

Estaciones	Longitud	Latitud	Profundidad (m)
E1	97.457	22.101	50.10
E9	97.734	22.133	18.70
E11	97.667	22.127	31.30
E13	97.601	22.135	46.50
E15	97.530	22.128	48.80
E17	97.466	22.131	57.00
E27	97.732	22.200	16.60
E29	97.665	22.199	35.20
E31	97.600	22.201	43.40
E33	97.533	22.199	53.20
E35	97.466	22.200	63.00
E45	97.733	22.279	20.00
E47	97.669	22.264	38.00
E49	97.600	22.267	46.40
E51	97.534	22.267	55.00
E53	97.463	22.257	67.00
E64	97.766	22.332	22.00
E66	97.703	22.333	34.00
E68	97.633	22.335	43.00
E70	97.566	22.334	51.00
E72	97.484	22.334	63.00
E85	97.801	22.398	20.60
E87	97.734	22.395	28.90
E89	97.667	22.396	40.00
E91	97.601	22.396	48.00
E93	97.535	22.401	61.40
E95	97.467	22.400	69.20
E108	97.803	22.334	16.00
E109	97.765	22.265	15.20
E110	97.766	22.197	15.00
E111	97.745	22.131	16.10

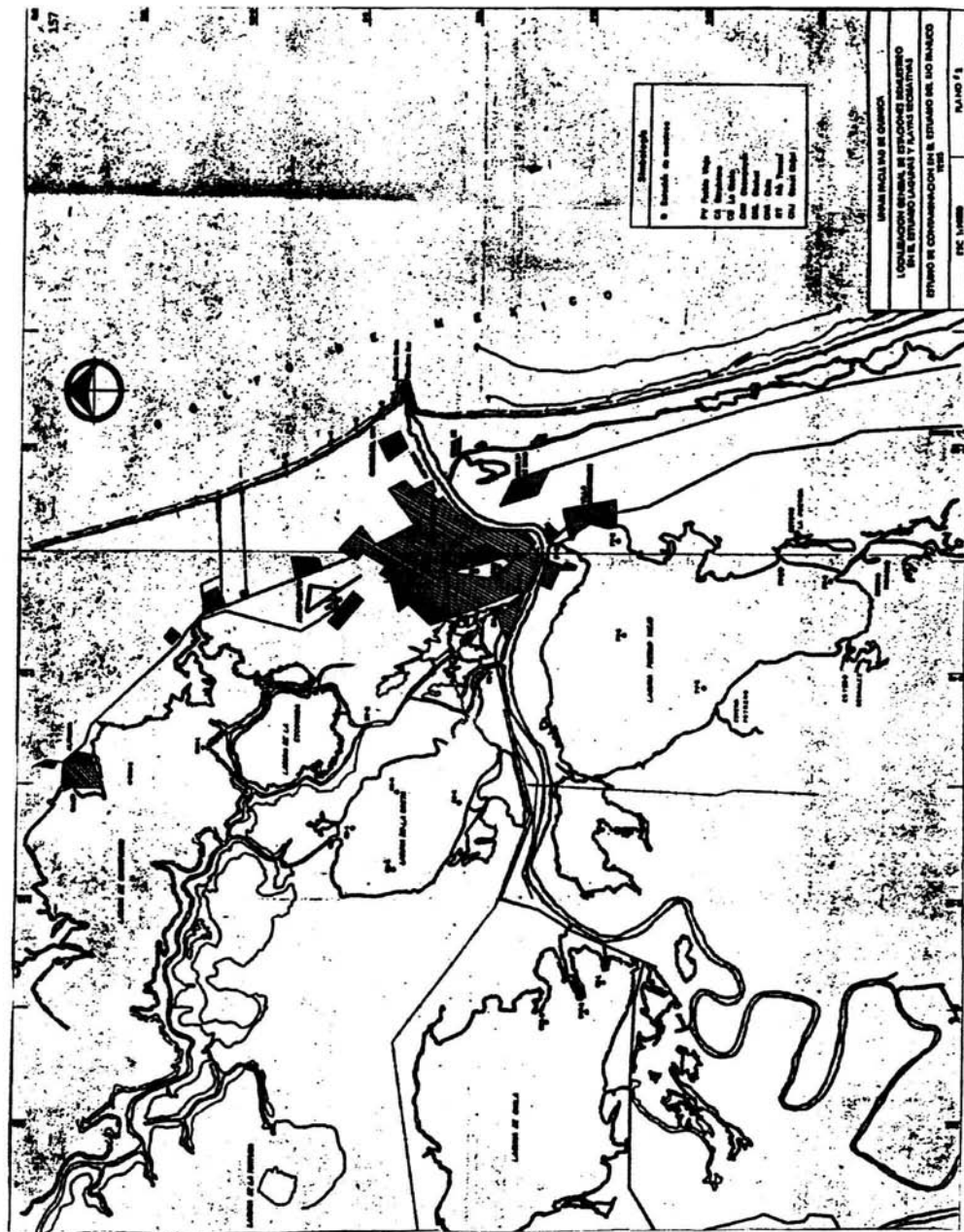
APÉNDICE D

Mapas del área de estudio.

Apéndice D1. Mapa del área costera. (Acosta, 1976).



Apéndice D2. Mapa del área costera. (Acosta, 1976)



APÉNDICE E

Fundamentos estadísticos.

Precisión. La precisión describe la reproducibilidad de los resultados; es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más medidas replicadas o medidas que se han realizado exactamente de la misma forma. La precisión se puede expresar como la desviación estándar o el coeficiente de variación.

Repetibilidad. Es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.).

Reproducibilidad. Es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo las diferentes condiciones (analista, tiempo, aparato, reactivos, laboratorio, etc.).

Exactitud. Es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el % de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia.

Promedio. También llamado media aritmética, número calculado mediante ciertas operaciones a partir de los elementos de un conjunto de números, x_1, x_2, \dots, x_n , y que sirve para representar a éste. La media aritmética es el resultado de sumar todos los elementos del conjunto y dividir por el número de ellos.

Desviación estándar. Representa el alejamiento de una serie de números de su valor medio. Se calcula a partir de todas las desviaciones individuales con respecto a la media. Las desviaciones son las diferencias con respecto a la media.

Coefficiente de variación. Es llamada desviación estándar relativa se expresa en porcentaje, es igual a la desviación estándar entre el promedio por 100.