



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

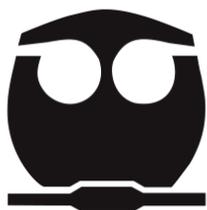
**ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES
PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO COATZACOALCOS, VERACRUZ,
MÉXICO. APLICANDO EAA.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS JORGE MOTA VÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

2013



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: María Rafaela Gutiérrez Lara

VOCAL: Profesora: María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar

SECRETARIO: Profesor: Néstor Noé López Castillo

1er. SUPLENTE: Profesor: José Agustín García Reynoso

2° SUPLENTE: Profesora: Luz María Lazcano Arriola

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 301. CONJUNTO E;
FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

M.I. María Rafaela Gutiérrez Lara

SUSTENTANTE:

Luis Jorge Mota Vázquez

AGRADECIMIENTOS

Sin más, a nuestra Universidad Nacional Autónoma de México.
Y a la Facultad de Química de la UNAM.

Por su incansable empeño en la corrección, revisión y terminación del trabajo escrito a la Dra. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar.

A la Dra. Rocío García Martínez del departamento de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Universidad Nacional Autónoma de México. Por su valioso apoyo para la realización experimental de este trabajo.

A la Q.F.B. Ma. Isabel Arce Camacho, por su apoyo en el tratamiento de los residuos peligrosos generados por este y muchos trabajos más.

Por su apoyo, inagotable paciencia y la gran amistad que me brinda, un agradecimiento especial a la M en I. María Rafaela Gutiérrez Lara quien me brindó la oportunidad de colaborar en su equipo de trabajo y que gracias a su asesoría y valiosa dirección desarrollé el presente trabajo de tesis.

A lo largo de la vida la mayoría de nosotros construye en su intimidad mental una historia cultural de los años en los que le ha tocado vivir. A menudo concebimos esa historia como un recuerdo colectivo que otros compartirán con nosotros. Incluso nos referimos a ella como *nuestro* tiempo. Pero cierto es que se trata sólo de un tiempo personal, el tiempo social, cultural e histórico de nuestra intimidad, nuestra imagen personal de lo que ha ocurrido en el mundo.

Trabajamos sin cesar para lograr cierta comprensión de nuestra vida y de nuestro tiempo. De modo que revisamos permanentemente nuestra historia personal del pasado hasta incluir en ella a todos aquellos en relación con los cuales hemos reaccionado en la vida: nuestros amigos, nuestros familiares, nuestros maestros, nuestros enemigos, nuestras mascotas, nuestros atletas, nuestros héroes, deidades y figuras públicas, por no hablar de todos los grandes acontecimientos, los históricos y también de los minúsculos, por los que he pasado, además de todos los libros y textos que han permanecido conmigo, los que han contribuido a mi vida. A todo(s) ello(s) dedico este esfuerzo y replica.

A mi madre.

Lic. Georgina Angélica Vázquez Rivera.

“Ya que eres, entre los tuyos, la piedra caída en el lago, que produce con tu ejemplo y tu palabra un primer círculo... y éste, otro... y otro... Cada vez más ancho. ¿Comprendes ahora la naturaleza de tu misión?”

ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
Índice de figuras	1-8
Índice de tablas	1-8
Índice de gráficos	1-9
Abreviaturas utilizadas	1-9
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 OBJETIVOS	8
Objetivo general	8
Objetivos particulares	8
1.3 HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 TRANSPORTE Y DESTINO AMBIENTAL	10
2.1.1 Interacciones físicas	11
2.2 METALES PESADOS	12
2.2.1 Fuentes naturales	13
2.2.2 Fuentes antropogénicas	14
2.3 LOS SEDIMENTOS	15
2.3.1 Características y clasificación de los sedimentos	16
2.3.2 Los sedimentos y los metales pesados	18
2.3.3 La petroquímica y los sedimentos	19
2.4 BIODISPONIBILIDAD	21
2.5 TOXICIDAD	24
2.6 NORMATIVIDAD	28
2.7 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	30
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 ÁREA DE ESTUDIO	35
3.2 METODOLOGÍA	39
3.2.1 Recolección, identificación y almacenamiento de muestras	39
3.2.2 Pretratamiento para evaluación de metales totales	43
<i>Homogenización y secado de las muestras</i>	43
<i>Digestión de la muestra</i>	44
3.3 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS Y DATOS ANALÍTICOS	46
3.3.1 Interferencias aditivas y espectrales	47
3.3.2 Precisión, exactitud y calidad de datos obtenidos	49

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
4.1 EVALUACIÓN INSTRUMENTAL DE METALES TOTALES EN SEDIMENTOS.	51
Cromo (Cr).....	53
Cobre (Cu).....	55
Níquel (Ni).....	58
Plomo (Pb).....	59
Vanadio (V).....	60
4.2 ANÁLISIS DE METALES PESADOS.	63
4.2.1 Análisis de metales utilizando correlación de Pearson.	63
4.2.2 Análisis de metales pesados utilizando el RETC.	70
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	72
 REFERENCIAS	 74
 GLOSARIO	 80
 APÉNDICE A.....	 84
Caracterización muestras líquidas.....	84
Datos Preliminares para Al, Fe, Hg y Mn total.	84
 APÉNDICE B.....	 86
Curvas de Calibración y datos instrumentales.	86
 APÉNDICE C.....	 91
Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes 2010.	91
 APÉNDICE D.....	 98
Significado del coeficiente de correlación de Pearson.....	98

Índice de figuras.

Figura 1.1 Instalaciones Petroleras en el país.....	7
Figura 2.1. Ciclo biogeoquímico de los metales en las esferas ambientales.....	9
Figura 2.2 Sección transversal de un hipotético vertedero de desechos peligrosos.....	10
Figura 2.3. Interacciones entre el agua y otras fases en los procesos químicos ambientales más importantes.....	20
Figura 2.4. Ejemplo de un modelo conceptual conteniendo la potencialidad de riesgos a la salud o al ambiente en un evento de contaminación de suelo.....	22
Figura 2.5. Esquema simplificado de un sistema de absorción atómico de flama.....	34
Figura 3.1. Sur del estado de Veracruz, México. Área de estudio.....	35
Figura 3.2. Fisiografía de parte centro-sur del estado de Veracruz.....	36
Figura 3.3. Red hidrográfica de la cuenca baja del río Coatzacoalcos.....	37
Figura 3.4. Suelos dominantes en cuenca baja del río Coatzacoalcos.....	38
Figura 3.5. Estaciones de muestreo. Región baja del Rio Coatzacoalcos.....	39
Figura 3.6. Digestión ácida de sedimentos para análisis por EAA.....	44

Índice de tablas.

Tabla 2.1. Concentraciones naturales de metales en rocas, suelos y vegetación.....	14
Tabla 2.2. Características, fuentes y toxicidad de metales analizados.....	26
Tabla 2.3. Límites para metales pesados en agua.	30
Tabla 2.4. LMP para los metales analizados.....	31
Tabla 3.1. Localización de estaciones de muestreo.....	40
Tabla 3.2. Identificación de muestras analizadas.....	42
Tabla 3.3. Características en la cuantificación de metales analizados.....	45
Tabla 4.1. Contenido de metales totales en muestras del río Coatzacoalcos.....	47
Tabla 4.2. Correlaciones de Pearson para los datos de concentración total de metales en muestras secas y húmedas.....	64
Tabla 4.3. Comparación de las concentraciones de metales de diversos sistemas costeros de México.....	68
Tabla 4.4. Límites máximos permisibles contra resultados de metales analizados.....	69
Tabla A1. Resultados compuestos fenólicos totales y DQO en muestras líquidas.....	84
Tabla A1.2 Datos preliminares de concentración de metales totales en muestras.....	84

Índice de gráficos.

Gráfico 4.1. <i>Concentración de Cr total en muestras del río Coatzacoalcos</i>	53
Gráfico 4.2. <i>Concentración de Cu total en muestras del río Coatzacoalcos</i>	55
Gráfico 4.3. <i>Correlación entre Hg y Ni en muestras secas del río Coatzacoalcos</i>	57
Gráfico 4.4. <i>Concentración de Ni total en muestras del río Coatzacoalcos</i>	58
Gráfico 4.5. <i>Concentración de Pb total en muestras del río Coatzacoalcos</i>	59
Gráfico 4.6. <i>Concentración de V total en muestras del río Coatzacoalcos</i>	60
Gráfico 4.7. <i>Correlación en la concentración total de V y Ni en muestras secas del río Coatzacoalcos</i>	62
Gráfico 4.8. <i>Correlaciones de Pearson de valores de concentración total en muestras secas</i>	65
Gráfico 4.9. <i>Correlaciones de Pearson de valores de concentración total en muestras húmedas</i>	66
Gráfico 4.10. <i>Concentración total de metales pesados en muestras secas del río Coatzacoalcos</i>	67

Abreviaturas utilizadas.

AAS. *Atomic Absorption Spectrometry*.

CONAGUA. Comisión Nacional del Agua.

EAA. Espectrometría de Absorción Atómica.

FAAS *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

GFAAS. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.

INEGI. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.

LGEEPA. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente.

LMP. Límite máximo permisible.

MMm³. Miles de millones de metros cúbicos.

PEMEX. Petróleos Mexicanos.

RETC. Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes.

EPA. *Environmental Protection Agency*

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

A nivel mundial y en México, numerosas actividades humanas; industriales, comerciales, de servicios, agroalimentarias, etc., provocan serios daños ambientales afectando casi la totalidad de los ecosistemas y generando una variedad de contaminantes considerados potencialmente tóxicos para el ambiente.

México es uno de los mayores productores y exportadores mundiales de petróleo. La producción promedio de crudo es de 2 576 000 barriles por día [PEMEX, 2011]; esta actividad es una fuente notable de contaminación que puede ocasionar daños significativos al ambiente. Esta industria, entre su vasta infraestructura, cuenta con una amplia red de oleoductos (4767km) y gasoductos (7526 km) para la distribución y conducción de productos petroleros que se distribuye a lo largo del país y que atraviesa importantes zonas urbanas, industriales, agropecuarias y naturales [PEMEX 2011]. Como consecuencia de las actividades derivadas de la explotación, refinación, transporte y almacenamiento de petróleo y sus derivados, así como de fallas en el mantenimiento, operación de los ductos y las tomas clandestinas; se tienen reportes de 203 accidentes entre derrames y fugas [PEMEX, 2011], sobre todo en el sureste de México donde se concentra la mayor producción de petróleo. En 2010, Petróleos Mexicanos derramó 27 971 toneladas de hidrocarburos, [PEMEX, 2011]. El estado de Veracruz fue el más afectado, con 117 incidentes, seguido de los estados de Tamaulipas (75), Oaxaca (69), Hidalgo (54) y Puebla (50). Estas cinco entidades concentraron casi el 50% de las emergencias ocurridas entre 2003 y 2006 [Blanno, 2007].

La situación de los recursos fluviales de la Tierra es crítica, si se considera su desigual distribución; el crecimiento demográfico; la intensa urbanización; el sistema agroalimentario y el crecimiento industrial, principalmente en aquellas áreas ligadas a la explotación y procesamiento de hidrocarburos, cuyos desechos se incorporan a los sistemas fluviales.

El río Coatzacoalcos en el estado de Veracruz, es el afluente más importante de la entidad, y uno de los más contaminados del mundo debido a las descargas que recibe de las industrias petroquímicas de la región [CONAGUA, 2008].

Por la extensión territorial que conforma la **cuenca**¹, las actividades productivas que se desarrollan a su alrededor generan un alto contenido de residuos peligrosos, cuyo destino final es el río al que en 2009 se descargaron 86 876 MMm³ de aguas residuales, con una carga total de contaminantes de 3 540 toneladas [PEMEX, 2009]. Se ha considerado que las actividades que más han impactado en la zona, con un alto grado de contaminación, son el constante tráfico de buques petroleros así como su carga y descarga, los complejos petroquímicos, el continuo **dragado**, la agricultura local y las aguas residuales procedentes de actividades humanas [Morales, 1998]. Estas actividades están causando alteraciones sobre la fauna acuática y en las características fisicoquímicas del área (agua, vegetación y sedimento), además de que se generan altas emisiones de productos inorgánicos y orgánicos que van a la atmósfera, produciendo lluvia ácida y altos índices de erosión [Vázquez, 1995].

El análisis elemental de muestras sólidas (por ejemplo: suelos, **sedimentos** y lodos de digestión de plantas de tratamiento de aguas) es de gran importancia, ya que éstas participan en la adsorción, transporte y disposición de contaminantes en el ambiente como resultado de la acción de agentes biológicos, físicos y/o químicos del suelo [Rodríguez, 2001]. De esta manera, la cadena nutricional se ve afectada dado que las plantas acumulan los metales traza a través de la raíz o mediante el depósito directo en las hojas de partículas suspendidas en el aire. Por consiguiente, el organismo vivo que consuma este vegetal reflejará el daño provocado por la bioacumulación del metal traza si los niveles de concentración exceden los normales [Rodríguez, 2001].

¹ Las palabras marcadas en “negritas” son definidas en el glosario, apartado al final de esta tesis.

Por lo anterior señalado, y con el objeto de proteger la salud pública, es necesario disponer de metodologías analíticas altamente selectivas y sensibles que permitan la determinación de metales de manera precisa, rápida y económica, a nivel del 10% del límite máximo permisible (según las normas oficiales de cada país) [Rodríguez, 2001].

La información que contiene esta tesis está enfocada a exponer los riesgos físicos, socioeconómicos, pero sobretodo los químicos; que definen la vulnerabilidad de esta región ante pasadas y futuras emergencias ambientales, Tomando como base la caracterización de metales como cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y vanadio (V) en muestras de sedimento de la subcuenca del río Coatzacoalcos.

1.1 ANTECEDENTES.

Los estudios a nivel internacional de metales pesados desde el inicio del desarrollo industrial siempre han sido de interés ambiental, sin embargo, los estudios documentados y cifras publicadas, comienzan a partir de que fue descubierto el desastre generado en Japón, durante 1956, donde se documentó el envenenamiento de humanos con metilmercurio², debido a la ingesta de peces y moluscos contaminados por residuos vertidos a la bahía de Minamata [McCurry, 2006]. De este acontecimiento a la fecha diferentes estudios internacionales han sido referenciados siendo los más importantes, con relación al tema de esta tesis:

- a) El caso del río Clark, donde se analizaron muestras de sedimento e insectos bentónicos detectándose aportes de Pb, Cu y Cd producto de la actividad minera. Esto originó los programas de monitoreo ambiental que se llevaron a cabo en los EUA [Axtmann, 1997].

² Forma abreviada de denominar al catión organometálico de fórmula química $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$; aunque sea más correcto denominarlo como "catión de mono metilmercurio.

- b) En muestras de sedimento del río Rouge en Detroit, Michigan, los porcentajes mayores de metales se asociaron al tamaño de partícula de $<17\mu\text{m}$, fracción correspondiente a arenas de clase textual media [Murray, 1999].
- c) En la costa de Huelva, España [Luque, 1996 y Lozano, 2005]. Se encontró que los metales con mayor concentración total fueron Cu, Zn y Pd; lo anterior fue asociado al aporte de los ríos Tinto y Odiel, además del aporte del drenaje ácido de las minas cercanas a esta zona.
- d) En estudios en sedimentos de la bahía de Izmit, Turquía se determinó la concentración total de Al, Mg, Cd, Pb, As y Zn. Los resultados mostraron concentraciones elevadas de Al y Mg, respecto a las concentraciones totales de Cd, Pb, As y Zn se atribuye esto a la industria del hierro y del acero de la zona [Pekey, 2006].
- e) En Haryana, India se realizaron estudios en sedimentos, agua y plantas para estimar la contaminación en el río Yamuna. Donde se encontró Ni y Cd en altas concentraciones totales, el Cr presentó concentraciones totales de bajas a medias en las zonas de muestreo ubicadas alrededor de industrias de teñido y pintura [Kaushik, 2009].

En México, los principales estudios respecto al comportamiento de los metales pesados en sedimentos de ríos han sido:

- i) En San Quintín, Baja California, se analizaron metales pesados en sedimentos y ostras marinas, demostrando que en la zona ostrícola el enriquecimiento de Cd, Cu y Zn es dos veces mayor con respecto a una estación control, y hasta seis veces con Al y Mn [Gutiérrez, 1991].
- ii) En sedimentos del río Guadalupe y arroyo de San Antonio, Baja California, evaluaron la concentración total de Cu, Cd, Zn, Ni y Cr; de

acuerdo a los autores, estuvieron dentro de los límites establecidos para suelos no contaminados [Rosales, 1994].

- iii) En sedimentos del río Sinaloa, determinaron que la concentración total de los metales tiene la siguiente secuencia $Fe > Mn > Cu > Ni > Pb > Cd$, que fue muy similar a la fracción biodisponible calculada, con excepción de Cu y Ni que muestran un comportamiento inverso [Ayala, 2010].
- iv) De estudios en sedimentos de la presa Alzate del Estado de México, se concluyó que los elementos encontrados tienen la siguiente secuencia de concentración total: $Al > Fe > Ti > Mg > Sr > Mn > Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Cd > Hg$ [Ávila, 1996].
- v) En Campeche analizando metales pesados en agua y sedimentos de la Laguna Pom-Atasta, determinaron que en la fracción disuelta, la concentración de Cd fue 25 veces más que lo recomendado por las normas internacionales y para el Pb casi 20 veces; estos valores los relacionaron a contaminación petroquímica [Vázquez, 1999].
- vi) En el sistema lagunar Ohuira-Topolobampo-Santa María se realizó una caracterización geoquímica de los sedimentos y concluyeron que está influenciada por: aporte antropogénico, tamaño de partícula en los sedimentos, contenido de carbono orgánico y calizas, hidrología del sistema y la actividad humana [Leal, 2008].
- vii) En el río Lerma se evaluó la concentración de los metales Cr, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb. La concentración total de metales presentó el siguiente comportamiento: $Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Pb$. Resolvieron que la presencia de Fe y Mn en los sedimentos lacustres se debe mayormente a contribuciones naturales, mientras que el origen del Cr, Cu, Zn y Pb es principalmente antrópico [Zarazúa, 2011].

Con base en la información descrita anteriormente a nivel internacional y en México, es adecuada la utilización de sedimentos fluviales como parámetros de control ambiental en el análisis de **metales pesados**, por eso se utilizó esta matriz compleja en la caracterización de la zona estudiada (cuenca baja del río Coatzacoalcos, dentro del estado de Veracruz, México).

La preocupación sobre el riesgo originado por la contaminación de esta región tiene sus primeros antecedentes en los años sesentas, con el desarrollo de la industria petroquímica en México, asimismo, las primeras investigaciones en la cuenca del río Coatzacoalcos para evaluar los efectos ecológicos del desarrollo industrial datan de esa época, pero es hasta 1989 con el proyecto coordinado por el Centro de Ecodesarrollo, CECODES, [Toledo, 1989] donde se abordan cuestiones claves como son, la caracterización, niveles de las principales sustancias tóxicas, y el efecto por la contaminación de metales pesados e hidrocarburos en la población local.

En trabajos posteriores [Padilla, 1989 y Vázquez, 1995], se analiza y se muestra la presencia de ciertos metales (Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, etc.) en sedimentos y organismos del río Coatzacoalcos, pues revelan concentraciones que exceden por mucho los niveles naturales afectando el balance geoquímico de dichos elementos para áreas costeras no contaminadas, según los autores.



Figura 1.1 Instalaciones petroleras en México. [PEMEX, 2011]

Esta misma región fue seleccionada en la presente tesis, considerando la alta densidad de instalaciones petroleras que alberga (Figura 1.1); la diversidad de ecosistemas que presenta, incluyendo los humedales y manglares, reconocidos como prioridad de conservación en las políticas del gobierno federal [SEMARNAT, 2011], la variedad de actividades económicas que se desarrollan en ella y su compleja dinámica socioeconómica, derivada del desarrollo petroquímico y de otras características específicas de dicha región.

1.2 OBJETIVOS.

Objetivo general.

Evaluar la concentración total de cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb), y vanadio (V), contenidos en muestras de sedimento del río Coatzacoalcos en el estado de Veracruz, México.

Objetivos particulares.

- Analizar el contenido de: cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb), vanadio (V).
- Determinar a manera de evaluación preliminar, el contenido de: aluminio (Al), hierro (Fe), mercurio (Hg) y manganeso (Mn).
- Implementar y mejorar el manual de procedimientos analíticos para la identificación de diferentes metales.

1.3 HIPÓTESIS.

La evaluación indicará que la concentración total de metales, en las muestras húmedas colectadas exhibirá mayores concentraciones, que en las muestras secas, debido a que en las muestras húmedas se encuentran mayores concentraciones de metales en disolución.

Las mayores concentraciones de metales totales se localizarán en los puntos cercanos a las descargas industriales y se presentará una mayor concentración total en los metales que resultan de contaminación por crudo (V, Pb, Ni).

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

Las sustancias consideradas como contaminantes casi siempre se originan en la **antropósfera**. El destino final de estas sustancias es el aire, la tierra, el agua (superficial y subterránea), los sedimentos y la biota (las plantas y los animales); todas las esferas ambientales están incluidas en la generación y transporte de residuos, en este caso, metales (Figura 2.1).

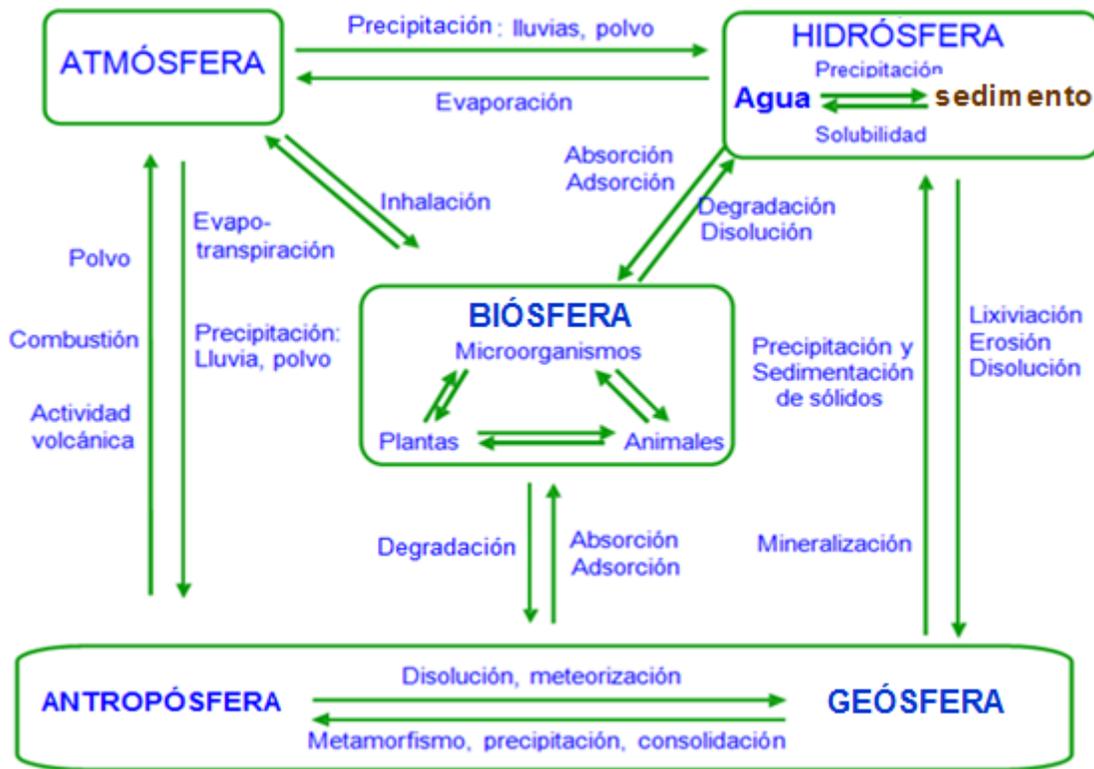


Figura 2.1. Ciclo biogeoquímico de los metales en las esferas ambientales. [Fergusson, 1990].

El lugar donde los contaminantes son retenidos, depende de sus propiedades y de las condiciones del medio en que son introducidas. El transporte y destino de metales como contaminantes, está controlado por sus interacciones físicas (movimiento sin reaccionar o interactuar con otras fases) y su reactividad, que incluye reacciones químicas y bioquímicas con otras fases [Manahan, 2007].

2.1 TRANSPORTE Y DESTINO AMBIENTAL.

Los productos químicos particularmente solubles (fracción acuosa) tienen una fuerte tendencia a quedar disueltos en el agua y a transportarse con el flujo del agua superficial o subterránea. Las especies más hidrófobas en el agua tendrán una tendencia mayor a ser retenidas en las superficies minerales (agua subterránea) o en los sedimentos (agua superficial) [Seoáñez, 1998]. El agua subterránea puede arrastrar los contaminantes desde el agua superficial contaminada que fluye de la superficie a los acuíferos subterráneos, como parte del proceso de recarga. Otra fuente de contaminación de gran importancia es el lixiviado de residuos que han sido evacuados inadecuadamente en la superficie o en los vertederos (Figura 2.2).

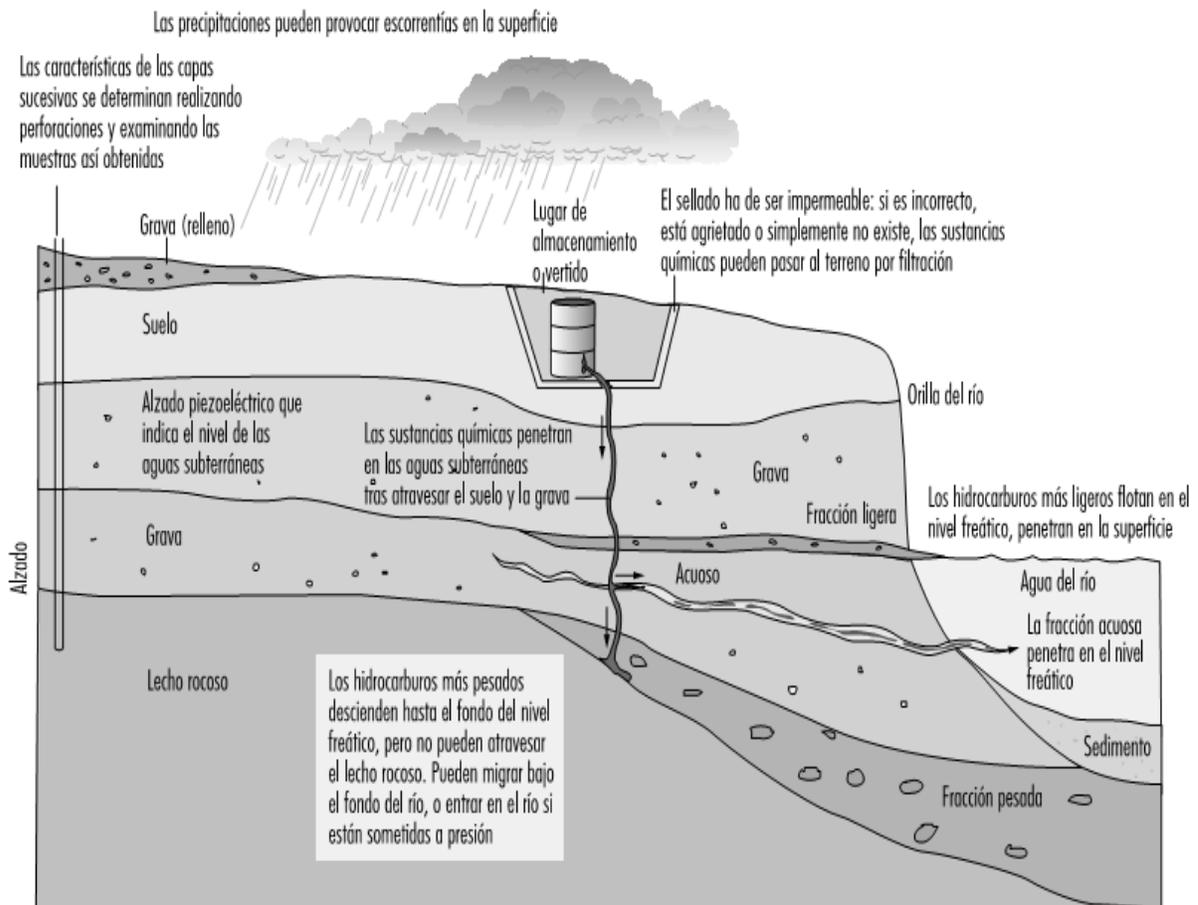


Figura 2.2 Sección transversal de un hipotético vertedero de desechos peligrosos.

[Seoáñez, 1998]

La tendencia de un soluto en el agua a ser retenido por el suelo, el sedimento o el mineral acuífero; se expresa mediante el parámetro Kd , comúnmente llamado coeficiente de partícula suelo-agua y que se expresa como:

$$Kd = \frac{Cs}{Cw}$$

Donde Cs es la concentración de equilibrio del contaminante en el sólido y Cw es la concentración de equilibrio del contaminante en el agua.

La fracción orgánica del material sólido en el suelo, en sedimentos, e incluso, en los minerales es designando como: foc y el coeficiente de partición del contaminante orgánico para el sólido orgánico puro como: Koc y cumple lo siguiente:

$$Kd = foc \times Koc$$

Esta relación muestra que cuando se incrementa la fracción orgánica con capacidad de sorber en el sólido, también se incrementa el valor efectivo de Kd [Manahan, 2007]. Por ejemplo, una sustancia relativamente hidrófoba tendría una fuerte tendencia a dejar la fase acuosa y entrar en la fase orgánica del sedimento; una sustancia volátil tendería a evaporarse en la superficie. La sustancia podría transformarse por procesos de biodegradación mediados por microorganismos suspendidos en un cuerpo de agua. El agua podría fluir hacia el lago desde un arroyo y hacia fuera del lago a través de una corriente de salida. A partir de estas consideraciones debe ser obvio que aunque el concepto de la relación de balance de masa es claro, su cálculo para una sustancia en un volumen de control particular puede resultar bastante complicado [Manahan, 2007].

2.1.1 Interacciones físicas.

Las formas en las que las sustancias inorgánicas pueden convertirse en un problema ambiental y, por lo tanto, ser consideradas como contaminantes, son

frecuentemente resultado de su movilización o modificación química por actividades antropogénicas [Wright, 2002].

Dependiendo del medio en que se encuentren los contaminantes, las interacciones físicas pueden dividirse en dos categorías. La primera de éstas es la convección, que se debe al movimiento de masas de fluidos (aire, agua) que simplemente llevan los contaminantes con ellos. La segunda forma de movimiento de las especies químicas es el transporte por difusión o transporte de Fick, más comúnmente considerado como difusión molecular, que consiste en la tendencia natural de las moléculas a moverse desde las regiones de alta concentración a las regiones de más baja concentración por el movimiento aleatorio de las moléculas. El transporte por difusión se asemeja a la mezcla ligeramente turbulenta, como la que puede verse en los remolinos de un arroyo que fluye [Manahan, 2007].

Los contaminantes hidrosféricos se mueven en corrientes de agua, en una mezcla turbulenta, por difusión y suspensión de partículas. En la fase sólida del suelo, como las formaciones minerales, los contaminantes se mueven por la acción del agua subterránea o por la difusión en la fase vapor. La movilidad de los contaminantes depende obviamente de los mecanismos de transferencia del medio en que están contenidos; en el suelo y en sólidos puede ser casi imperceptible [Seoáñez, 1998].

2.2 METALES PESADOS.

Se denomina metales pesados a aquellos elementos químicos que tienen un número atómico por arriba de 20, excluyendo generalmente a los metales alcalinos y elementos alcalinotérreos; y que presentan una **gravedad específica** superior a 4.5 y hasta 7 [Bradl, 2005].

Estrictamente y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Asimismo, estos elementos presentan diferentes estados de oxidación en agua, aire y suelo; presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua [INE, 2012].

Los metales pesados que contribuyen a la contaminación del ambiente proceden básicamente de dos fuentes: natural y antropogénica [Serrano, 2008].

2.2.1 Fuentes naturales.

Las fuentes naturales de los metales están constituidas por rocas y minerales metálicos, siendo las principales fuentes los polvos derivados de actividades volcánicas, la erosión e **intemperización** de rocas y suelos, el humo de incendios forestales y finalmente los aerosoles y las partículas de superficies oceánicas [Connell, 2005].

Los componentes minerales constituyen la mayor parte de la estructura de un suelo o sedimento. En orden de abundancia, los elementos más comúnmente encontrados en los minerales son: O>Si>Al>Fe>C>Ca>K>Na>Mg>Ti. Los minerales se dividen en primarios y secundarios; los primeros se encuentran constituidos principalmente por O y Si y forman silicatos de estructuras Si-O (grava y arena). Los minerales secundarios, provenientes de procesos de disolución y precipitación, son de suma importancia debido a su superficie de reacción, y a que sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica, lo que le confiere la parte activa a un suelo (arcillas) [Volke, 2005].

Elevadas cantidades de metales son emitidos por fuentes naturales (Tabla 2.1), sin embargo, estos niveles pueden ser rebasados en varios órdenes de magnitud por emisiones antropogénicas [Bradl, 2005].

Tabla 2.1. Concentraciones naturales de metales en rocas, suelos y vegetación.

Metal	Tipo de roca				Suelos		Vegetación	
	Granito	Basalto	Lutitas ³	Caliza	cultivado	sin cultivar	Terreno natural	Terreno mineralizado
Al (%)	7.2	8.2	8	0.42		1.1-6.5	0.1-3.9	
Cr	10	185	100	11	15-70	1--78	2.2-22	
Cu	20	94	50	4	9.9-39	8.7-33	50-270	50-60 a 100-200 en ocasiones >1000
Fe (%)	1.42	8.6	5.1	0.38	1.4-2.8	0.47-4.3	0.08-0.93	
Hg (ppb)	0.03	0.09	0.4	0.04	30-69	45-160		
Mn (%)	0.045	0.18	0.09	0.11	0.099-0.74	0.006-0.11	0.05-1.4	
Ni	10	145	60	20	1.8-18	4.4-23	0.81-130	>100 a veces 2000
Pb	17	7	20	9	2.6-27	2.6-25	24-480	
V	50	225	1.4	20	20-93	15-110	2.6-23	

Las concentraciones se expresan en ppm excepto para Hg (ppb), Fe (%), Mn (%), y Al (%) [Bradl, 2005].

2.2.2 Fuentes antropogénicas.

La contaminación por la intervención humana en los ciclos biogeoquímicos donde interaccionan metales; incluye como principales fuentes las actividades agrícolas, petroquímicas, desechos químicos, desechos de animales, la descarga de aguas residuales, la combustión de basura, combustibles fósiles (en especial carbón) y escorias o jales de la industria minera [Pyle. 2003].

Algunas otras fuentes, subestimadas, que generan la contaminación por metales y metaloides son [Csuros, 2002]:

³ La lutita es una roca sedimentaria, detrítica o clástica de textura, integrada por partículas de los tamaños de la arcilla y del limo. En las lutitas negras el color se debe a existencia de materia orgánica. Colores gris, gris azulado, blanco y verde son característicos de ambientes deposicionales ligeramente reductores. Coloraciones rojas y amarillas representan ambientes oxidantes.

- Descargas y drenajes industriales: actualmente en México, existe normatividad que regula las descargas de industrias; sin embargo, ciertas industrias pueden generar residuos con concentraciones mayores de metales por las características de sus procesos.
- Drenaje doméstico: transporta metales desechados por el metabolismo y lixiviados de los materiales de construcción de las tuberías (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Cr, Ni, Co y As). Los tratamientos convencionales para aguas residuales, remueven hasta 50% de los metales contenidos, dejando una carga considerable de metales en el agua tratada, además de concentrar los metales removidos en los lodos de tratamiento.
- Rellenos sanitarios: el lixiviado que se produce en los rellenos sanitarios normalmente contiene metales como Cu, Zn, Pb y Hg.
- Quema de combustibles fósiles: es la principal fuente de metales hacia la atmósfera y fuente potencial de contaminación de cuerpos de agua.

Algunos de los metales potencialmente más tóxicos son: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn y V. [Connell, 2005 y Rufo, 2007]. Metales pesados como el plomo, el cadmio y el mercurio son micro contaminantes de especial interés, pues tienen importancia para la salud y el ambiente a causa de sus características de persistencia, elevada toxicidad y bioacumulación [Blanno, 2007].

2.3 LOS SEDIMENTOS.

Los sedimentos son capas de materia sólida finamente dividida que cubren los fondos de un cuerpo de agua (ríos, arroyos, lagos, bahías, estuarios y océanos). Consisten en mezclas de minerales granulados de tamaño fino, medio y grueso, incluyendo arcilla, fango y arena, mezclados con materia orgánica; a través de estudiar su composición es posible evaluar el origen de los mismos [Figaruelo, 2001].

2.3.1 Características y clasificación de los sedimentos.

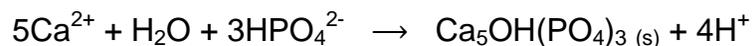
Los sedimentos se pueden clasificar de varias maneras, ya sea desde el punto de vista que considere el modo de composición y características o el de su origen [Ayala, 2010].

De acuerdo a su origen los sedimentos pueden ser marinos, lacustres, fluviales, geotermales, espeleológicos, etc. [Sanz, 2012].

Las características que determinan el tipo de sedimento se pueden dividir en: físicas, químicas y biológicas; tomando en cuenta los procesos que dan lugar a la formación de sedimentos en el fondo de los reservorios acuáticos.

Dentro de las características físicas, se toman en cuenta los procesos dinámicos, como la velocidad, dirección y variaciones en el movimiento del fluido como las corrientes de agua, oleaje, mareas, vientos, la morfología y la batimetría del río o estuario, etc. [Garduño, 2012]

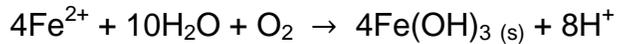
Dentro de las características químicas, se tiene la composición química, las condiciones del potencial óxido-reducción, el pH, la geoquímica de la roca madre, la interacción química entre el sedimento y el medio. Como ejemplo, tenemos los sedimentos formados por reacciones simples de precipitación; cuando agua residual rica en fosfatos entra en un reservorio de agua que contiene una alta concentración de ión calcio, ocurre la siguiente reacción para producir hidroxiapatita sólida:



O cuando el pH aumenta a causa de una reacción fotosintética:

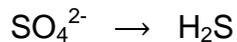


La oxidación de formas reducidas de un elemento puede dar lugar a su transformación a especie insoluble, como ocurre cuando el hierro (II) se oxida a hierro(III) para producir un precipitado insoluble de hidróxido de hierro(III):

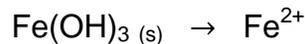


Una disminución en el pH puede dar como resultado la producción de un sedimento de ácido húmico insoluble a partir de sustancias húmicas orgánicas en disolución [Manahan, 2007].

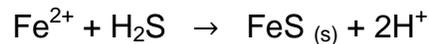
Dentro de las características biológicas, se toman en cuenta todo lo referente a la flora, fauna y su influencia en los ambientes sedimentarios, formación de suelos, erosión, así como las correspondientes interacciones en el ambiente. Algunas especies bacterianas producen grandes cantidades de óxido de hierro (III), como parte de su papel como mediador para extraer energía de la oxidación del hierro(II) a hierro(III). En las regiones anóxicas, del fondo de los cuerpos de agua, algunas bacterias usan el ión sulfato como receptor de electrones:



Mientras que otras bacterias reducen el hierro (III) a hierro (II):



Estos dos productos pueden reaccionar entre sí para dar una capa negra de sedimento de sulfuro de hierro (II):



El ambiente alrededor de los sedimentos lacustres, fluviales o marinos es normalmente “anóxico”, por lo que los sedimentos están sometidos a condiciones reductoras y sufren lixiviaciones continuas. El nivel de materia orgánica en los sedimentos es generalmente más elevado que en los suelos [Manahan, 2007].

Una de las características más importantes de los sedimentos fluviales es su capacidad de intercambiar cationes con el medio acuático circundante. La **capacidad de intercambio catiónico** (CIC) mide la capacidad de un sólido, como los sedimentos, para sorber cationes; varía con el pH y con la concentración de sales. Otro parámetro, el **estado de cationes intercambiables** (ECI), se refiere a la cantidad de iones específicos unida a una cantidad dada de sedimento.

Generalmente, tanto el CIC como el ECI, se expresan como miliequivalentes por 100g de sólido o en $^4\text{Cmol (+) Kg}^{-1}$ [NOM-021-SEMARNAT-2000].

Los sedimentos de agua dulce tienen típicamente valores de CIC entre 20-30 miliequivalentes/100g. Los valores de ECI para los cationes individuales varía típicamente en el intervalo de <1 hasta 20 miliequivalentes/100g. Los sedimentos son depósito importante de iones metálicos que pueden intercambiarse con las aguas circundantes. Además, debido a su capacidad de sorber y liberar iones hidrógeno, los sedimentos tienen un importante efecto amortiguador del pH en algunas aguas [Manahan, 2007].

2.3.2 Los sedimentos y los metales pesados.

La calidad del agua del sistema acuático en cuestión se ve afectada por los sedimentos ya que éstos son el destino final de metales traza que son transportados a lo largo del ciclo hidrológico [Selvaraj, 2004].

Estos metales pueden estar presentes como compuestos separados, como iones retenidos por intercambio catiónico con las arcillas; pueden estar enlazados a óxidos hidratados de hierro, o manganeso o bien formando quelatos con las sustancias húmicas insolubles [Bradl, 2005].

La forma química de los metales depende entre otros factores del⁵pE. La solubilidad de metales presentes en el material sedimentario o suspendido es función de los agentes que forman complejos. Estos agentes incluyen aminoácidos; como la histidina, la tirosina o la cisteína, el ión citrato y en el caso de agua de mar, el ión cloruro. El tamaño de las partículas suspendidas que contienen elementos traza, suelen ser de un rango inferior a los micrómetros.

⁴ Cmol(+) Kg^{-1} , son unidades del SI, donde (+) indica que la CIC deberá ser expresada como moles de cationes monovalentes; por lo tanto los iones divalentes cuentan el doble; NOM-021-SEMARNAT-2000.

⁵ pE, se define como, el logaritmo negativo de la actividad (a) del electrón: $\text{pE} = -\log\{a_e^-\}$, también $\text{pE} = -\text{pH}$

Aunque menos disponibles que los metales disueltos, los metales retenidos por partículas muy pequeñas son más accesibles que los presentes en los sedimentos. Entre los factores involucrados en la disponibilidad del metal se encuentran la naturaleza del metal, su forma química (tipo de enlace, estado de oxidación), el tipo de material suspendido del organismo que retiene el metal y de las condiciones físicas y químicas en el agua [Skoog, 2006].

Los metales son especies químicas no degradables, una vez volcados al medio, sólo pueden distribuirse entre los entornos aire-agua-suelo, a veces cambiando su estado de oxidación, o incorporándose a los seres vivos [Hursthouse, 2001]. Los procesos de adsorción y la formación de complejos en medios naturales son responsables de que la mayor parte de los vestigios de metales pesados se acumulen en los sólidos en suspensión, incorporándose rápidamente a los sedimentos, donde se presentan los mayores niveles de concentración de estos contaminantes. Como resultado de estas interacciones, los sedimentos juegan un papel muy importante en la regulación de la calidad del agua [Vullo, 2003].

2.3.3 La petroquímica y los sedimentos.

Los hidrocarburos y algunos plaguicidas pueden estar presentes en el agua superficial como películas de líquidos inmiscibles. El sedimento puede lavarse físicamente en un reservorio de agua o cuerpo de agua donde se presentan fenómenos químicos y bioquímicos que involucran interacciones entre especies presentes en sedimentos y en otras fases. En la Figura 2.3 se ilustran algunas de estas importantes interacciones.

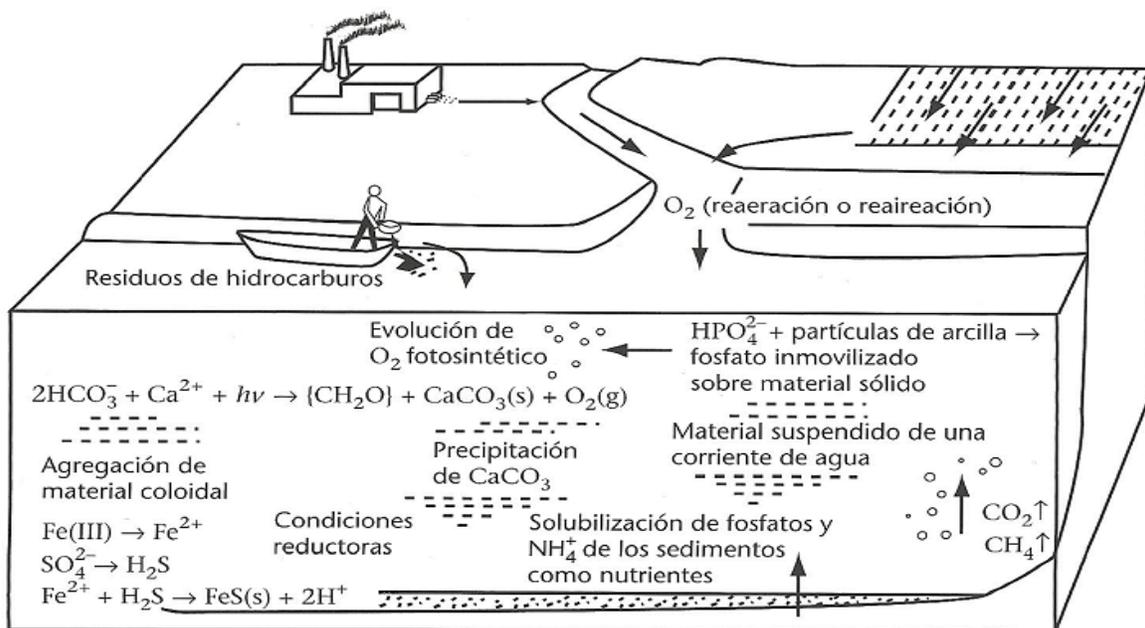


Figura 2.3. Interacciones entre el agua y otras fases en los procesos químicos ambientales más importantes. [Manahan, 2007].

Un sedimento con alto contenido de carbono, proviene de fuentes biológicas; los combustibles fósiles, son particularmente importantes debido a su afinidad por los contaminantes orgánicos con baja solubilidad en el agua. Las fuentes de combustibles fósiles incluyen alquitrán, residuos de petróleo, hollín, coque, carbón vegetal y carbón. Los procesos de combustión producen cantidades significativas de carbón, de tal manera que éste se encuentra en partículas atmosféricas, en suelos y sedimentos [Seoáñez, 1998].

El carbono elemental tiene afinidad por la materia orgánica y funciona como un almacén importante de los compuestos orgánicos hidrófobos en los sedimentos; éstos están preferencialmente enlazados al carbono orgánico sedimentario, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos o HAP's (PAH's, por sus siglas en inglés) y los bifenilos policlorados o BPC's (PCB's, por sus siglas en inglés). En un estudio realizado sobre HAP's y BCP's en sedimentos, se encontró que 60%-90% de estos compuestos orgánicos hidrófobos estaban enlazados con el sedimento de carbono orgánico, aún cuando el carbono orgánico sedimentario constituía sólo entre un 5-7% de los sedimentos. El carbono orgánico sedimentado funciona

como adsorbente de los compuestos orgánicos hidrófobos, y pueden permanecer durante muchos años después de que la fuente de contaminación se haya eliminado. Sin embargo, los compuestos retenidos por estos sólidos son relativamente menos disponibles y menos biodegradables que los compuestos que están en disolución o enlazados a los materiales minerales sedimentarios [Nowack, 2002].

Diversos metales, en especial el vanadio, entran al ambiente principalmente de la combustión de petróleo, permanece en el aire, agua y suelo durante largo tiempo. El vanadio no se disuelve muy bien en agua, pero reacciona con otros elementos y partículas para adherirse fuertemente al suelo y a sedimentos. [ATSDR, 2009].

Cuando se queman productos derivados del petróleo, las trazas de vanadio pueden iniciar la corrosión en los motores y calderas. Se estima que 110 mil toneladas de vanadio por año se liberan a la atmósfera por la quema de combustibles fósiles. En el petróleo crudo, han sido reportadas concentraciones de hasta 1200 ppm [Pearson, 1993].

2.4 BIODISPONIBILIDAD.

El concepto de biodisponibilidad puede ser entendido si se considera el hecho de que una simple medición del metal “total”, es decir, de la concentración del elemento sin tomar en cuenta sus especies químicas o la distribución de las mismas, no predice el efecto biológico que puede provocar, ya sea éste, estimulante o inhibitorio. Para afectar a un sistema biológico, el metal debe estar libre para ser “visto” por éste, es decir, el metal debe interactuar con la superficie o el interior de la célula. No todas las formas de un metal cumplen con esta característica y la respuesta dependerá de la forma química del elemento, la cual afecta su disponibilidad biológica o biodisponibilidad [Wright, 2002].

El concepto de biodisponibilidad se encuentra íntimamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas del ambiente, que determinan la especiación y por lo tanto la concentración de metal libre y disponible; es fundamental al determinar el grado de contaminación por metales pesados en un sistema [Vullo, 2003].

Los cambios ambientales, naturales y antropogénicos influyen grandemente en el comportamiento de los elementos traza (Figura 2.4); ya que pueden modificar la forma en que están asociados a la fase sólida ó líquida a la que están enlazados [Abollino, 2006]. Tales influencias externas incluyen el pH, temperatura, potencial redox, descomposición de la materia orgánica, lixiviación y procesos de intercambio iónico y actividad microbiana [Banat, 2007].

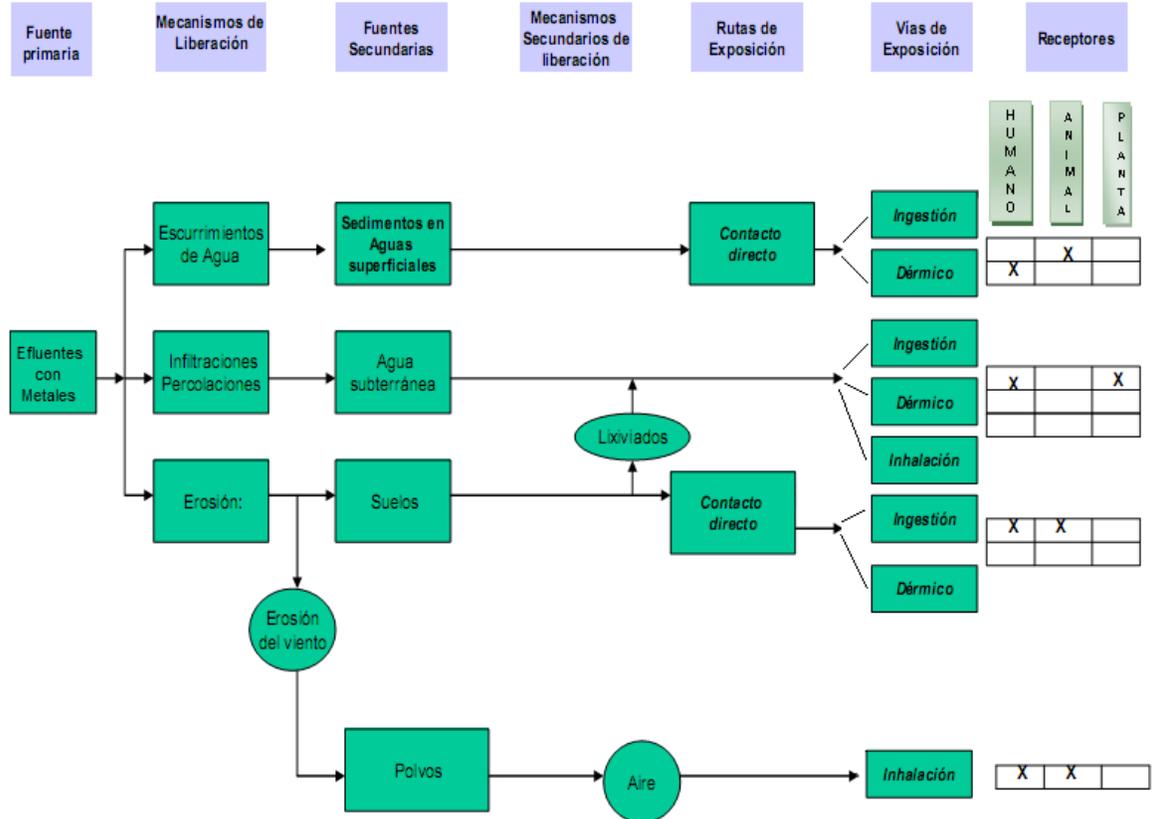


Figura 2.4. Ejemplo de un modelo conceptual conteniendo la potencialidad de riesgos a la salud o al ambiente en un evento de contaminación de suelo. [NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2002].

La forma en la cual los elementos traza están más disponibles para ser asimilados corresponde, a la fracción intercambiable; en las plantas, por ejemplo, sólo se asimilan nutrientes o contaminantes que se encuentran en forma disuelta, mientras que los animales llegan a introducir en su organismo partículas sólidas, y si éstas tienen contaminantes asociados a ellas, es probable que dichos contaminantes puedan ser retenidos. Así, la distinción elemental entre partículas disueltas (fracción intercambiable) o en fase sólida no es tan simple en términos de biodisponibilidad de un contaminante [González, 2011].

Los iones metálicos en suelos y sedimentos, están repartidos entre los diferentes tipos de formas de la fase sólida, por ejemplo: materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, filosilicatos minerales, carbonatos y sulfuros. Además los iones metálicos están retenidos sobre las formas de la fase sólida por diferentes mecanismos como el intercambio iónico, la formación de complejos, precipitación o coprecipitación [Alleyne, 2004].

La materia orgánica, ya sea de origen natural o antropogénico, provee ligandos, a los cuales, los cationes se pueden unir fácilmente, dando lugar a complejos. La fuerza o estabilidad de la unión metal-ligando depende de la naturaleza química del ligando, del mismo metal y del pH. La fuerza de unión es de gran importancia para la biodisponibilidad del metal, como para los efectos tóxicos de dicha unión. Consecuentemente, las especies que tienen más de un estado de oxidación (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}) son más móviles, reactivas y exhiben diferencias en el grado de toxicidad [Fergusson, 1990].

En sedimentos, los problemas son, conocer la biodisponibilidad del elemento y su toxicidad para los seres vivos, la eficiencia del suelo como un regulador de elementos traza y la potencial capacidad de éstos elementos para establecer las fracciones móviles a partir del suelo o sedimento [Álvarez, 2006].

2.5 TOXICIDAD.

El término toxicidad, es entendido, como la cualidad, condición, naturaleza o conjunto de propiedades inherentes a un elemento, sustancia u objeto que produce efectos nocivos sobre un organismo o ecosistema.

El grado de efectividad de una sustancia tóxica, en este caso de los metales en el ambiente, depende de la forma química en que se encuentren y de la especiación del elemento, ya que las interacciones de los componentes celulares se establecen con una especie química particular de cada elemento [Celis, 2009].

Los mecanismos de toxicidad de los iones metálicos son clasificados dentro de las siguientes categorías [Connell, 2005]:

- Bloqueando el funcionamiento biológico esencial de grupos de biomoléculas, por ejemplo, enzimas y proteínas.
- Desplazando el ion metálico principal de las biomoléculas.
- Modificando la conformación activa de biomoléculas.

En cuanto a los efectos tóxicos de los metales en sistemas vivos, se puede hacer alguna generalización, como el hecho de que la toxicidad de un metal puede ser diferente dependiendo de la ruta de exposición [Gilbert, 2004]. Generalmente, estas reacciones resultan en la desactivación. Aunque también se puede observar una estimulación de la actividad catalítica de la misma por la unión de cationes metálicos [Navarro, 2009].

Los metales, por su naturaleza no pueden ser degradados, por lo que son considerados tóxicos en el ambiente, en los sedimentos muchos actúan como nutrientes de los organismos acuáticos; pero un exceso de elementos metálicos también amenaza la salud de los seres vivos, pues al interferir en sus procesos vitales ejercen efectos nocivos, tanto en éstos organismos, como en resto de la cadena trófica. [Celis, 2009].

La información sobre toxicidad que se describe para cada metal analizado (Tabla 2.2), está basada en una evaluación humana de la salud, de una sustancia química que se incluye en la base de datos de un programa (Integrated Risk Information System) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (US-EPA) y de la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades del mismo país (US-ATSDR); se proporciona información fácilmente accesible sobre toxicología, peligros y riesgos sanitarios; además es validada por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Se complementa esta información con la literatura revisada por cada metal analizado.

Tabla 2.2. Características, fuentes y toxicidad de metales analizados.

Metal	Fuentes naturales	Fuentes antropogénicas	Efectos en la salud	Fuente
Cr	Plantas, animales, suelo, y emisiones volcánicas	Ácido crómico de la industria del cromado y galvanoplastia. Productos químicos de cromados usados como inhibidores de corrosión en las torres de refrigeración.	Carcinógeno por exposición e inhalación; Cr ⁶⁺ Toxicidad en el desarrollo fetal ¹ . Dermatitis alérgica ² Diarrea, dolor abdominal, indigestión, vómitos, elevación de glóbulos blancos.	Glaser., 1990 US-EPA, 1998. Burrows, 1990
Cu	Suelo, plantas, animales, emisiones volcánicas, vegetación en descomposición e incendios forestales	Industria minera, actividades agrícolas y de manufactura (alambres, láminas de metal, monedas, cañerías y grifos de latón y bronce). Agua residual	Irritación de las vías respiratorias. Náuseas, vómitos y diarrea. Exceso en la sangre puede dañar hígado y riñones, e incluso causar la muerte.	OMS, 2004. ATSDR, 2004. ATSDR, 2004.
Ni	Meteoritos. Suelo, plantas, animales, emisiones volcánicas y en sedimentos oceánicos. Presente en bacterias metanogénicas.	Baterías, catalizadores, acuñación de monedas, recubrimientos metálicos y fundición. Fabricación de acero inoxidable y en aleaciones de níquel. Plantas que queman petróleo o carbón, y por incineradores de basura.	Lesiones cutáneas. Bronquitis crónica; los vapores y el polvo de sulfuro de níquel se sospecha que sean cancerígenos [EPA, 2008].	ASTDR, 2010. [Volke, 2005].

¹En los E.U.A., por no existir datos en México, se estima que se ingieren aproximadamente 60 µg/día de cromo de los alimentos [NRC, 1994].

²Pueden ocurrir a un nivel de exposición de 20 ppm de cromo hexavalente en el agua potable [Zhang, 1987].

³La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de E.U.A. (OSHA) estableció un LMP de 1 mg/m³ en aire para níquel metálico y compuestos de níquel en el trabajo en jornadas de 8h diarias, 40h a la semana [ASTDR, 2010].

Metal	Fuentes naturales	Fuentes antropogénicas	Efectos en la salud	Fuente
Pb	<p>En sulfuros, sulfatos, fosfatos, vanadatos, arseniatos, cromatos, etc. y minerales.</p> <p>Por desintegración radiactiva de minerales de uranio y de torio.</p>	<p>Aditivos en gasolina</p> <p>Industria eléctrica y manufactura en general.</p> <p>Fabricación de pigmentos, soldadura, municiones.</p> <p>Catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, preservadores para el algodón contra la descomposición e inhibidores de corrosión.</p>	<p>Envenenamiento; incluyen: náuseas, vómito, dolor abdominal, insomnio.</p> <p>Alteración de la conducta y en casos más severos, hiperactividad, confusión y deterioro de la memoria, puede conllevar a entrar en coma y posteriormente la muerte (saturnismo).</p> <p>La glándula tiroides y suprarrenal pueden deteriorarse, debido a los altos niveles.</p>	<p>Bradl, 2005</p> <p>Fergusson, 1990</p>
V	<p>En minerales, como la bauxita, patronita, VS_4, vanadinita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, y la carnotita, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.</p> <p>También se encuentra en depósitos que contienen carbono, como por ejemplo en carbón, crudo⁴ y alquitrán [Magyar, 2008].</p>	<p>Aditivos para mejorar los aceros (ferrovanadio).</p> <p>De los diversos usos del V_2O_5; en cerámica, imanes, instrumentos y herramientas quirúrgicos, en aceros resistentes a la corrosión, en aleaciones y como catalizador de diversos procesos. También, en algunos componentes de reactores nucleares [ATSDR, 2009].</p>	<p>Disminución de glóbulos rojos, aumento de la presión sanguínea y leves efectos neurológicos.</p> <p>Daño pulmonar.</p> <p>El V_2O_5 posible carcinógeno en humanos⁵.</p>	<p>ATSDR, 2009.</p>

⁴En el petróleo crudo, han sido reportadas concentraciones de hasta 1200 ppm de vanadio [Pearson, 1993].

⁵La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasifica al V_2O_5 como posible cancerígeno en humanos Aunque el Departamento de Salud y Servicios Humanos de E.U.A. y la EPA no han clasificado al vanadio en cuanto a carcinogenicidad en humanos [ATSDR, 2009, DHHS,1995 y US-EPA, 2012].

La toxicidad de los metales y su biodisponibilidad es muy importante para determinar los efectos ambientales de los sedimentos. En todos los casos se puede presentar riesgo a la salud humana por consumo de animales y vegetales locales, por la contaminación de cultivos de tubérculos y forrajes, etc. [NOM-147-SEMARNAT_SSA1-2002].

2.6 NORMATIVIDAD.

En la normatividad mexicana no existe ley, norma, reglamento o similar que dicte **límites máximos permisibles** (LMP) de metales en sedimentos.

Los metales contaminantes, sin embargo, podrían ser regulados de alguna forma con las leyes y normas que establecen límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales, las que delimitan residuos peligrosos, las que restringen emisiones contaminantes, etc.

La normatividad mexicana, en general [SEMARNAT, 2011], señala que los metales, que pueden causar efectos nocivos al ambiente por su abundancia, son: aluminio, plata, cadmio arsénico, cobre, fierro, mercurio, cobalto, vanadio, manganeso, níquel, zinc, magnesio, antimonio, cromo, selenio, titanio, berilio, estaño, boro, molibdeno, tungsteno, germanio, bismuto, plomo y telurio.

La NOM-001-SEMARNAT-1996, señala que los metales pesados y cianuro se consideran contaminantes cuando las concentraciones están por arriba de determinados límites, alcanzando efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. En lo que corresponde a ésta NOM, se consideran sólo los citados en la Tabla 2.3, mostrados como promedio mensual (PM) y promedio diario (PD).

Tabla 2.3. Límites¹ para metales pesados en agua.

Metal²	Promedio mensual (PM) (mg/L)	Promedio diario (PD) (mg/L)
As	0.1	0.2
Cd	0.1	0.2
Cu	4.0	6.0
Cr	0.5	1.0
Hg	0.005	0.1
Ni	2.0	4.0
Pb	0.2	0.4
Zn	10	20

¹Expresados como PM y PD, según tabla 1 de la NOM-001-SEMARNAT-1996

²Considerando los cianuros [NOM-001-SEMARNAT-1996].

Dependiendo del uso del agua, las concentraciones máximas permitidas varían, así pues, en el caso de Cd, por ejemplo, el LMP va de 0.1 mg/L cuando se destina a uso público hasta 0.4 mg/L cuando se trata de uso en riego agrícola. En el caso del Zn los LMP van de 10 mg/L hasta 20 mg/L [NOM-002-SEMARNAT-1996].

La NOM-052-SEMARNAT-2005, lista a los metales pesados como residuos peligrosos y de acuerdo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) en materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) son sustancias sujetas a reporte de competencia federal, por parte de la industria mexicana: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb y los compuestos de todos estos [NOM-052 y SEMARNAT, 2009]. Para el caso de los metales analizados, se resumen los LMP en agua para consumo humano, tanto en México como en el extranjero en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. LMP para los metales analizados experimentalmente.

Nombre IUPAC ¹	No. CAS ²	Densidad (kg/m ³)	LMP (mg/L)	Referencia
Cromo (6 ⁺)	7440-47-3	7140	0.5 a 1	(NOM-001-SEMARNAT)
Cobre	7440-50-8	8960	2 1.3 4 a 6	(US-EPA) (OMS, UE) (NOM-001-SEMARNAT)
Níquel	7440-02-0	8908	2 a 4 0.1	(NOM-001-SEMARNAT) (US-EPA)
Plomo	7439-92-1	11340	0.2 a 10	(NOM-001-SEMARNAT)
Vanadio	7440-62-2	6110	0.5 mg/m ³ 0.1 mg/m ³	(OSHA) ³ (OSHA)

¹ Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, por sus siglas en inglés.

² Número del servicio de síntesis de sustancias químicas (Chemical Abstracts Service).

³ La US-OSHA ha establecido un límite de exposición de 0.5 mg/m³ para polvo de pentóxido de vanadio y 0.1 mg/m³ para vapores de V₂O₅ en el aire del trabajo durante una jornada diaria de 8 horas, 40 horas a la semana.

2.7 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de radiación electromagnética; este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente [Skoog, 2006]. La ley de la absorción, también conocida como ley de Lambert y Beer, o simplemente ley de Beer, da información cuantitativa de cómo la **atenuación** de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa una solución de **analito**, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito⁶. Lo más importante es que la muestra absorba parte de la radiación incidente (P_0) para que se promueva la transición del analito hacia un estado excitado; en espectrometría, se mide la cantidad de luz absorbida ó transmitida (P), en función de la longitud de onda utilizada. Estos términos son fáciles de visualizar en forma física; la absorbancia, es puramente una cantidad matemática [Skoog, 2006].

⁶ Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en la solución de analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación (disminución de energía) será mayor.

$$A = \log(P_0/P)$$

La absorbancia, es el término más adecuado para identificar la absorción de luz en la absorción espectrofotométrica, de acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración (c) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación (b) en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

En este caso, a es una constante de proporcionalidad llamada **absortividad**. Dado que la absorbancia es una cantidad adimensional, la absortividad debe tener unidades que cancelan las de b y c . Por ejemplo, si c tiene unidades de gramos por litro (g L^{-1}) y b está en centímetros (cm), la absortividad tiene unidades de $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [Skoog, 2006]. Cuando la concentración en la ecuación anterior se expresa en moles por litro y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se denomina **absortividad molar** (coeficiente de absorción) y se representa con el símbolo ϵ , una constante característica de las especies que absorben a una longitud de onda específica. Por tanto:

$$A = \epsilon bc$$

Donde A , es la absorbancia; ϵ tiene unidades de litros por mol centímetro ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

La ecuación anterior, establece simplemente que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente para un conjunto dado de condiciones instrumentales [Beatty, 1993].

La espectrometría de absorción atómica (EAA), se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en una muestra analizada [NMX-AA-051SCFI-2001].

La espectrometría de absorción atómica, es una técnica instrumental de la química analítica, basado en los principios descritos anteriormente, que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos.

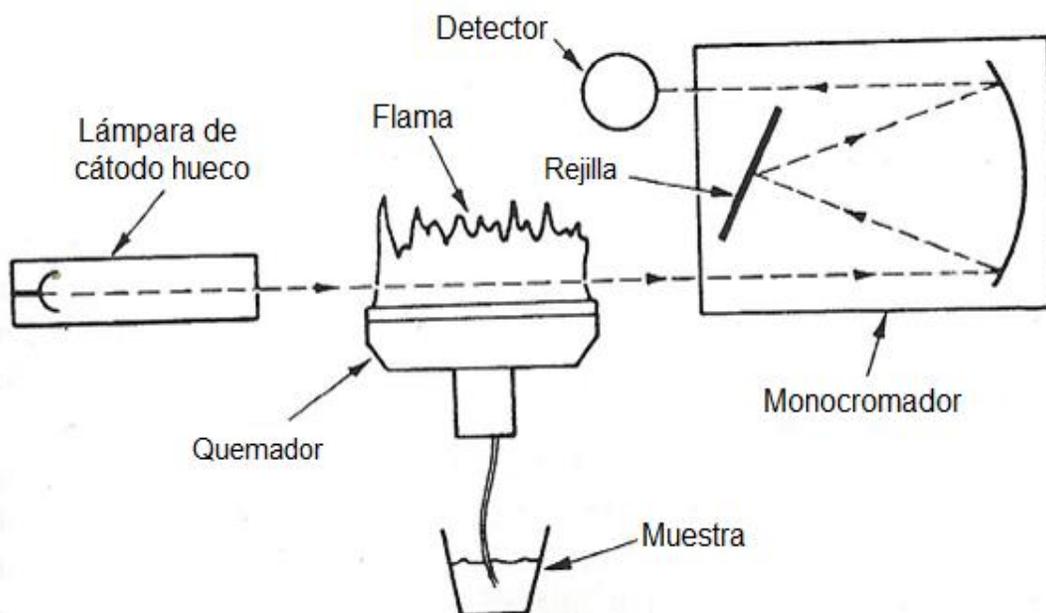


Figura 2.5. Esquema simplificado de un sistema de absorción atómico de flama.
[Vandecasteele ,1993].

Como sólo átomos en el estado fundamental están involucrados en este proceso, la ionización se debe mantener a un mínimo. Esto se puede lograr por atomización en una flama, espectrometría de absorción atómica por flama; FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*), ó en un horno de grafito, espectrometría de absorción atómica en horno de grafito; GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), donde las temperaturas típicas de flama u horno (2000-3000K) logra que el número de átomos en estado fundamental sea del orden de 10^4 – 10^{15} veces el número de átomos en el estado excitado más bajo [Vandecasteele ,1993].

Cada espectrómetro de absorción debe tener componentes que cumplen los tres requisitos básicos, debe tener: una fuente de luz, una celda de muestra precedida por un dispositivo de atomización (horno o flama) y un medidor de luz específica [Beaty ,1993].

En la absorción atómica, estas áreas funcionales son ejecutadas por los componentes ilustrados en la Figura 2.5. Para EAA, el atomizador ideal debe proporcionar la atomización completa del elemento de interés con independencia de la matriz de la muestra. Una flama y atomizadores electrotérmicos (horno de grafito) se utilizan como atomizadores en EAA; en ambos casos, la muestra se introduce en general como una solución acuosa, la energía térmica se utiliza para evaporar el disolvente y para disociar la muestra en sus átomos, con poca ionización. Las muestras también pueden ser introducidas en el horno de grafito en forma de suspensión o incluso como un sólido [Vandecasteele ,1993].

Ante situaciones de continuas fluctuaciones ambientales, se han utilizado muestras de sedimentos en áreas costeras para el seguimiento de la contaminación por metales pesados. El mayor problema que presenta el uso de muestras de sedimentos es que éstas no proporcionan una estimación directa de los metales pesados disponibles para la biota [Bryan, 1978] Pero en los sedimentos, encontramos una guía de utilidad para resolver el problema en exámenes ambientales más exhaustivos.

Al agrupar la parte introductoria de este trabajo con la parte experimental, es necesario recalcar que estudiar los sedimentos desde el punto de vista geológico, químico y/o ambiental es de gran utilidad para entender el medio y los procesos contaminantes que ocurren en un volumen de control ambiental. Un análisis en esta medida es singularmente importante como herramienta para entender la evolución de los contaminantes en el agua y su impacto ambiental a todas las esferas del planeta a lo largo del tiempo.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 ÁREA DE ESTUDIO.

La zona de estudio se ubicó en la región baja del río Coatzacoalcos, dentro del estado de Veracruz, México. Este río de la vertiente del golfo de México, nace en la Sierra Atravesada o de Niltepec, en el estado de Oaxaca en la región del istmo de Tehuantepec, a más de dos mil metros de altura, es el tercero en importancia del país por su caudal [CONAGUA, 2012]; a su paso se asienta la zona más industrializada de Veracruz; Coatzacoalcos-Minatitlán (Figura 3.1).

El municipio de Coatzacoalcos, Veracruz de Ignacio de la Llave; es el más importante y poblado dentro de la zona de estudio, pues ocupa el 0.43% de la superficie del estado de Veracruz. Cuenta con una población total de 280 363 habitantes [INEGI; 2009].



Figura 3.1. Sur del estado de Veracruz, México. Área de estudio.

El clima predominante en la región es cálido húmedo con abundantes lluvias en verano (100%); la temperatura en la región tiene un rango de temperatura de 22–28°C con un rango de precipitación de 2 400–2 600 mm³. Se observa en la Figura 3.2 la fisiografía o tipos de relieve en la zona.

Tipos de relieve Estado de Veracruz

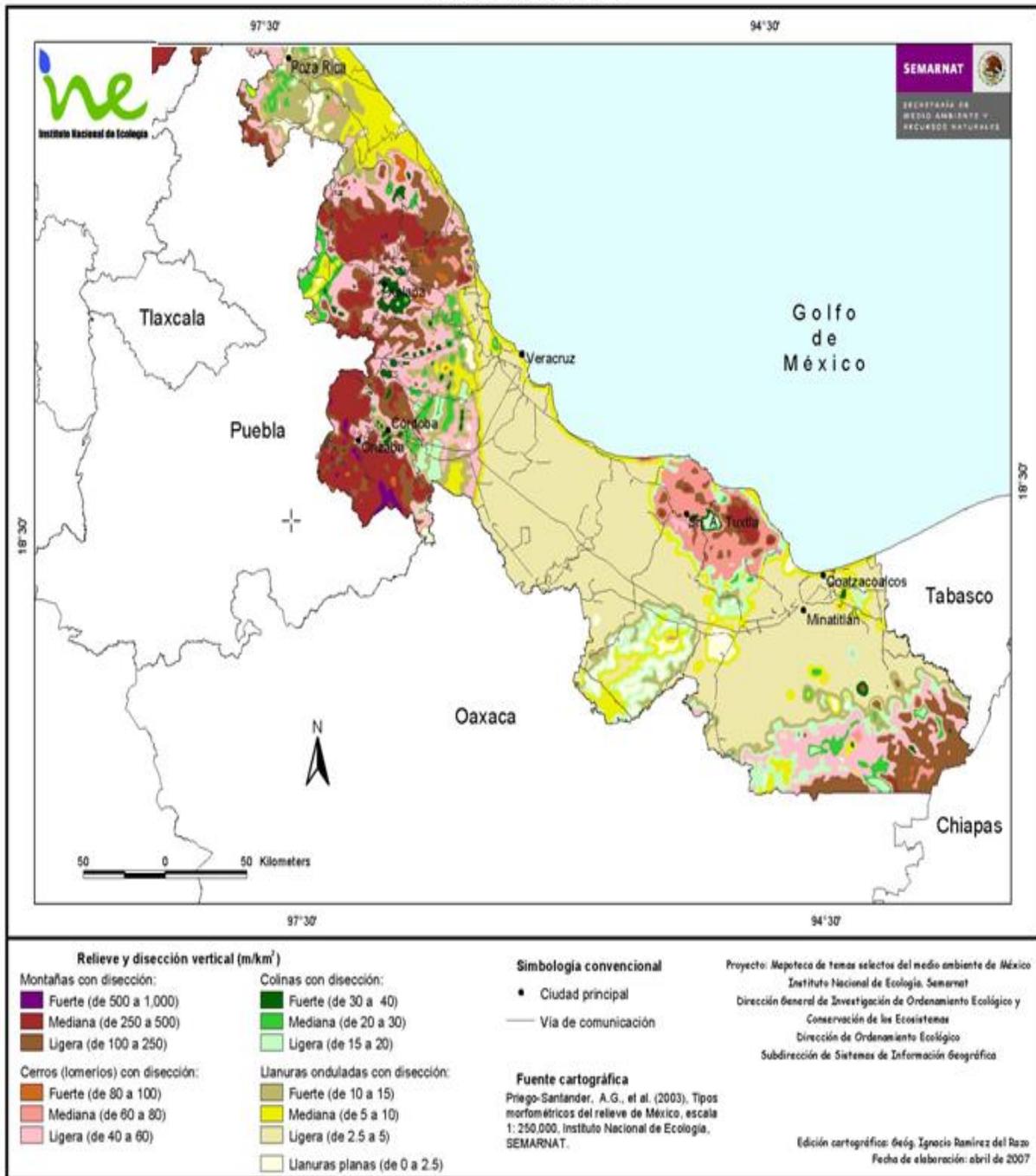


Figura 3.2. Fisiografía de parte centro-sur del estado de Veracruz. [INE-SEMARNAT.2007].

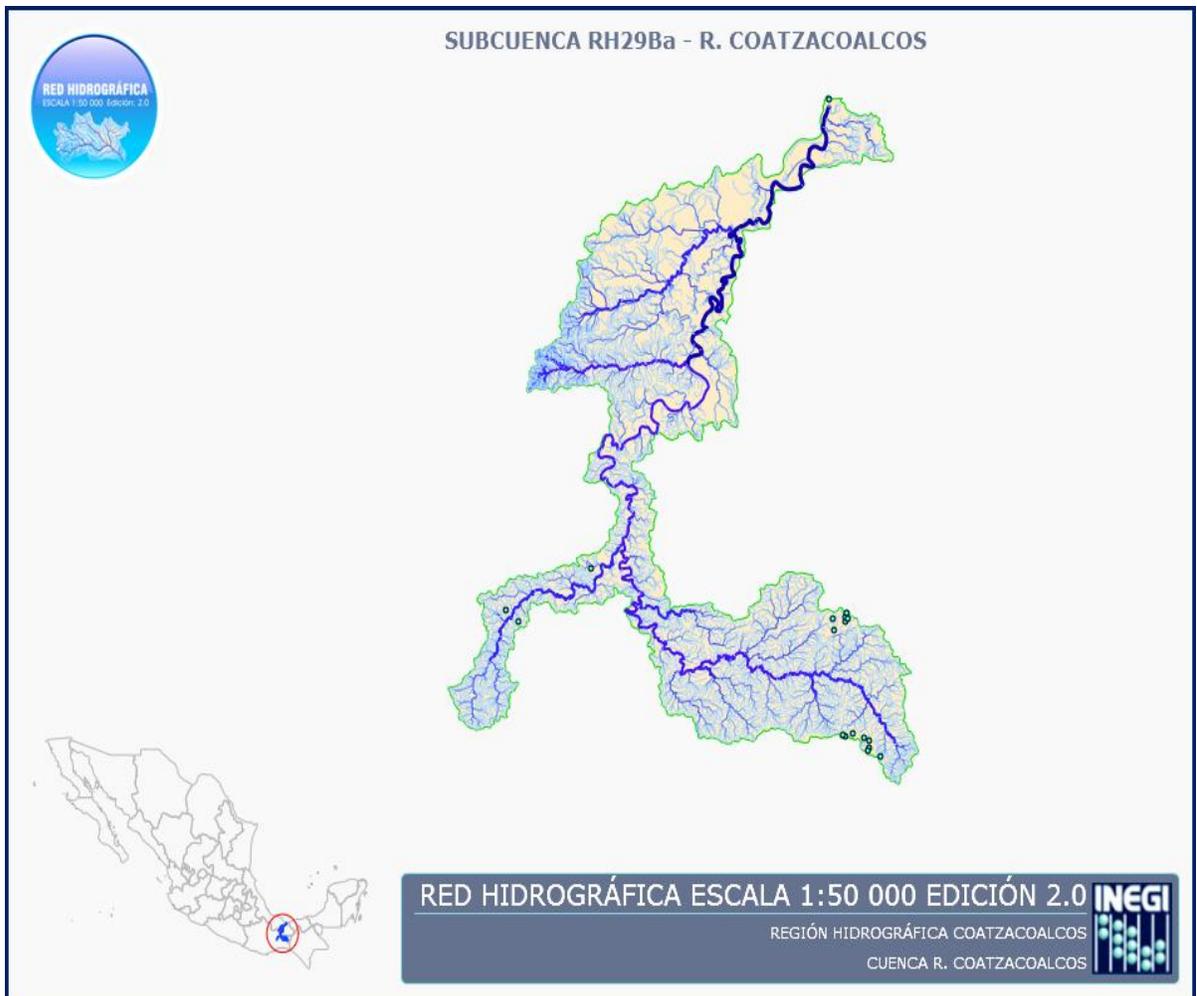


Figura 3.3 Red hidrográfica de la cuenca baja del río Coatzacoalcos [INEGI, 2009].

La zona bajo estudio, la cual se ubica en la región considerada como “cuenca baja del río Coatzacoalcos” (Figura 3.3) a su paso asienta la zona más industrializada de Veracruz; Coatzacoalcos-Minatitlán; donde en el año 2000 habitaban esta región 772,427 personas [INEGI, 2010].

Geológicamente el área de estudio se localiza en un terreno formado durante el Neógeno (41%) y Cuaternario (26%), con tipo de roca, sedimentaria: arenisca (41%) y aluvial (11%), eólico (11%) y palustre (4%) con los tipos de suelo dominantes: cambisol (44%), gleysol (12%) y arenosol (11%) como se muestra en la Figura 3.4.

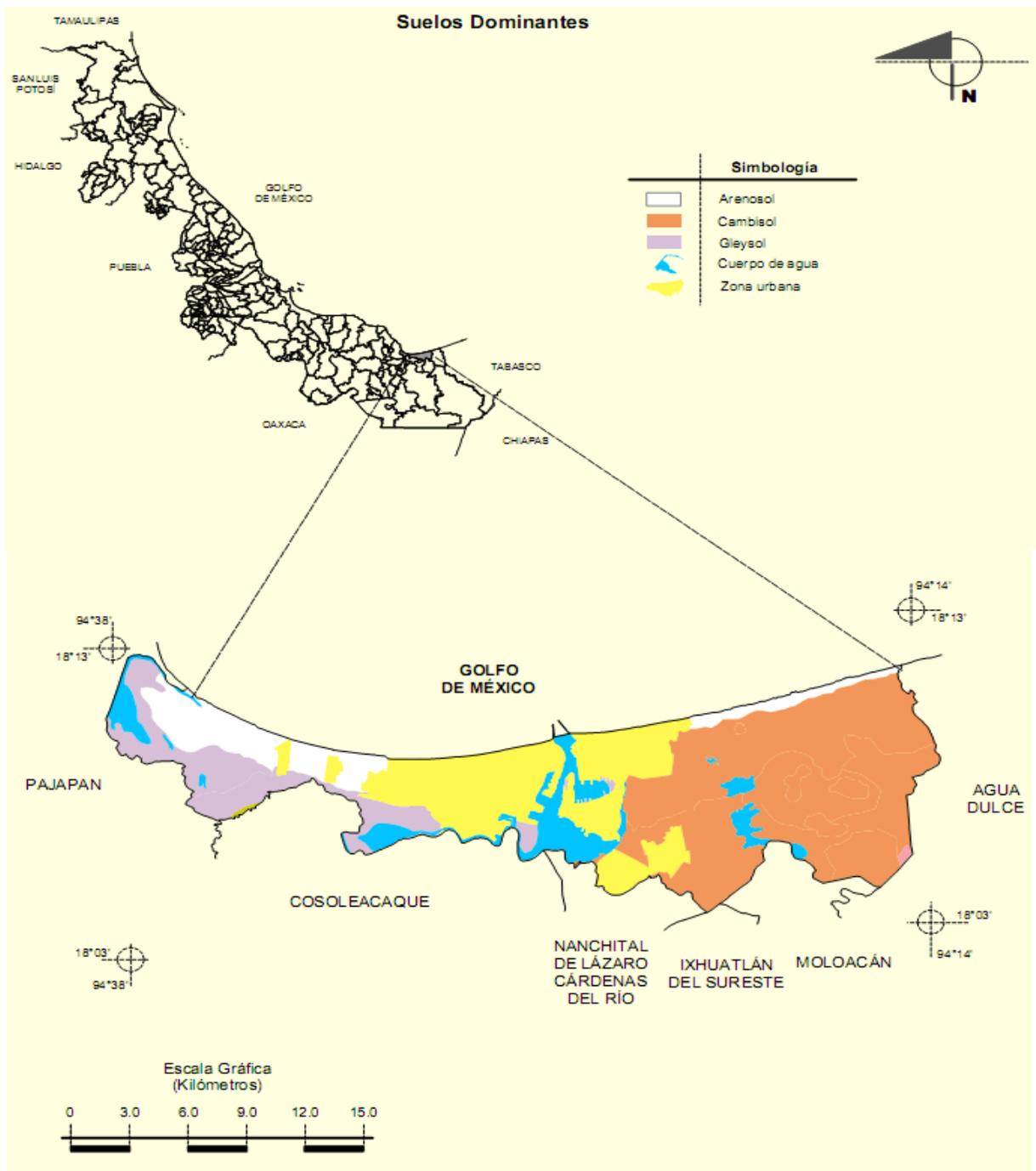


Figura 3.4. Suelos dominantes en cuenca baja del río Coatzacoalcos. [INEGI, 2005].

3.2 METODOLOGÍA.

Con el fin de obtener resultados precisos y exactos, se deben controlar cuidadosamente las siguientes etapas durante la evaluación: recolección de la muestra, pre-tratamiento de la muestra, descomposición (digestión) de la muestra, validación de los métodos y datos analíticos y evaluación instrumental.

3.2.1 Recolección, identificación y almacenamiento de muestras.

El muestreo en la zona estudiada del río Coatzacoalcos fue realizado por la Universidad Veracruzana, campus Coatzacoalcos-Minatitlán a cargo de la M en C María del Carmen Cuevas Díaz; fue un muestreo a juicio⁷, siguiendo prácticas y estudios ambientales previos, de este grupo de trabajo en la zona estudiada.

Puesto que algunos autores (Duarte, 2007) recomiendan la utilización de muestras húmedas a fin de preservar las condiciones redox del medio, también se trabajó con éstas, reduciendo las posibles interacciones físicas mencionadas al principio del segundo capítulo.

Se seleccionaron 14 estaciones de muestreo a lo largo del río Coatzacoalcos, (Figura 3.5) durante los días 8 y 9 de noviembre del 2010 entre las 10:00 y 14:00 hrs., teniendo muestras sólidas y húmedas de los mismos sitios (Tabla 3.1); también tres muestras líquidas del río Coatzacoalcos (**Apéndice A**).

⁷ Muestreo a juicio: Un muestreo selectivo o a juicio se presenta cuando los elementos son seleccionados mediante un criterio personal y generalmente lo realiza un experto. En los estudios ambientales, el muestreo selectivo, a menudo, constituye la base de una investigación exploratoria.



Figura 3.5. Sitios de muestreo. Región baja del Río Coatzacoalcos. [Google Earth. Imagen 2013 DigitalGlobe-Google-INEGI-GeoEye-Cnes/SpotImage]

Tabla 3.1. Localización de estaciones de muestreo.

Estación	Sitio	Latitud / Longitud	Actividades principales de la zona (Sector) ^a	Fuente antropogénica más cercana
1	Río Coatzacoalcos, margen izquierda, entre Copoacan y Las Lomas (aguas arriba de Minatitlán).	17°58'36"N / 94°32'45"O	Petróleo y petroquímica	PEMEX Refinería General Lázaro Cárdenas
3	Río Coatzacoalcos, margen izquierda, aguas abajo refinería de Minatitlán.	17°57'49"N / 94°30'4"O	Mismas que en estación 1 y 4	Ubicada entre estaciones 1 y 4
4	Río Uxpanapa, margen derecha, 30 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	17°58'4"N / 94°28'22"O	Petróleo y petroquímica	PEMEX Refinería General Lázaro Cárdenas
5	Río Coatzacoalcos, parte sur de la isla de arriba (muestreo porción central).	17°59'41"N / 94°28'42"O	Química	PRAXAIR México S. de R.L. de C.V.
6	Río San Antonio, margen derecha, 20 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°00'38"N / 94°26'51"O	Tratamiento de residuos peligrosos. Química	Comunicaciones y Electrónica Industrial, S.A. de C.V. CRYOINFRA S.A. de C.V. FEFERMEX S.A. de C.V. PEMEX Complejo Petroquímico Cosoleacaque.
7	Río Coatzacoalcos, margen derecha, bajo Puente II.	18°00'51"N / 94°26'50"O	Tratamiento de residuos peligrosos Química	Soluciones Químicas para el Campo y la Industria S.A. de C.V.
8	Arroyo San Francisco, margen derecha, 10 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°03'55"N / 94°24'48"O	Química	Luperox Iniciadores S.A. de C.V.
9	Arroyo Copalapa, margen derecha, 8 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°05'52"N / 94°25'14"O	Mismas que en estación 8	Ubicada entre estaciones 8 y 10
10	Arroyo Tepeyac, margen izquierda, 6 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°04'1"N / 94°25'5"O	Petróleo y petroquímica	Grupo Celanese S. de R.L. de C.V.
11	Laguna Tepache, brazo sur, porción final del río Calzadas.	18°08'56"N / 94°23'43"O	Química. Petróleo y petroquímica	Clariant México S.A. de C.V. Innophos Fosfatados de México S. de R.L. de C.V. PEMEX Refinación Terminal Marítima Pajaritos.
12	Estero de pantano, margen derecha, porción media del río Calzadas.	18°05'44"N / 94°25'11"O	Mismas que en estación 11	Ubicada entre estación 11 y 14.

Estación	Sitio	Latitud / Longitud	Actividades principales de la zona (Sector) ^a	Fuente antropogénica más cercana ^b
13	Río Calzadas, margen derecha, 35 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°05'30"N / 94°25'44"O	Mismas que en estación 11	Ubicada entre estación 11 y 14.
14	Laguna Pajaritos, margen izquierda, 25 m antes confluencia con río Coatzacoalcos.	18°08'16"N / 94°24'22"O	Química. Petróleo y petroquímica	Clariant México S.A. de C.V. Innophos Fosfatados de México S. de R.L. de C.V. PEMEX Refinación Terminal Marítima Pajaritos

^a Sector, de acuerdo datos generales del RECT para el año 2010, en la zona de estudio.

^b Coincidiendo con las coordenadas geográficas en datos generales del RECT para el año 2010.

Las muestras de sedimento del río Coatzacoalcos, fueron identificadas para el trabajo en el laboratorio, como se describe en la Tabla 3.2, desde la muestra, Cz1 hasta la Cz14 para el caso de las muestras secas; sus consecuentes muestras húmedas como CzL-1 hasta la CzL-14.⁸

Tabla 3.2 Identificación de muestras analizadas.

Estación de Muestreo	Muestra seca	Muestra húmeda	Latitud	Longitud
1	Cz1	CzL-1	17°58'36"N	94°32'45"O
3	Cz3	CzL-3	17°57'49"N	94°30'4"O
4	Cz4	CzL-4	17°58'4"N	94°28'22"O
5	Cz5	CzL-5	17°59'41"N	94°28'42"O
6	Cz6	CzL-6	18°00'38"N	94°26'51"O
7	Cz7	CzL-7	18°00'51"N	94°26'50"O
8	Cz8	CzL-8	18°03'55"N	94°24'48"O
9	Cz9	CzL-9	18°05'52"N	94°25'14"O
10	Cz10	CzL-10	18°04'1"N	94°25'5"O
11	Cz11	CzL-11	18°08'56"N	94°23'43"O
12	Cz12	CzL-12	18°05'44"N	94°25'11"O
13	Cz13	CzL-13	18°05'30"N	94°25'44"O
14	Cz14	CzL-14	18°08'16"N	94°24'22"O

⁸ Los resultados de la caracterización de las muestras líquidas compuestas: M_L-1 , M_L-6 Y M_L-14 , se resumen en el Apéndice A.

Las muestras de sedimento recolectadas (aprox. 1 kg por muestra) se guardaron en frascos de polietileno de boca ancha y acondicionaron en bolsas plásticas, siguiendo recomendaciones de Teixeira 2005; las muestras fueron preservadas a 4°C una vez que llegaron al laboratorio donde se realizó la evaluación.

3.2.2 Pretratamiento para evaluación de metales totales.

Se decantó físicamente y de manera directa el exceso de agua de los frascos de polietileno, y las muestras (Cz1 a Cz14) fueron deshidratadas a temperatura ambiente hasta 36 horas mediante la utilización de material de vidrio a peso constante previamente lavado y enjuagado en HNO₃ al 3%.

Homogenización y secado de las muestras.

El primer procedimiento antes de la digestión de la muestra es la homogenización, la cual es inexcusable para volatilizar componentes orgánicos de la matriz, dejando el analito en una matriz menos compleja de evaluar [US-EPA, 1996]; durante este paso, las muestras Cz1 a Cz14 deshidratadas, fueron mezcladas con una espátula de plástico acondicionada para esta experimentación; controlando de esta manera las probables interacciones físicas, se secaron a peso constante, dentro de un horno de secado Felisa®, con un aumento gradual de temperatura cada 4 horas hasta 105°C, por debajo de la temperatura a la que se podría producir disminución de analito. Lo anterior, buscando mínimos componentes indeseables en la matriz, disminuyendo de esta manera el parámetro K_d , ya que el aumento de temperatura altera la concentración al equilibrio de C_w , que es inversamente proporcional al coeficiente de partícula suelo-agua⁹, analizado en el capítulo 2.1 de esta tesis.

⁹ $K_d = C_s / C_w$

Generalmente los sedimentos de interés ambiental, son aquellos que permanecen en las capas superficiales y están finamente divididos ($<200\mu\text{m}$); por ello después del secado de las muestras, se retiraron materiales indeseables, como rocas, ramas, hojas, etc. Y se descartaron partículas mayores, (utilizando un tamizador con apertura de 2mm) pues son poco reactivas, y tienden a evitar la homogeneidad del sedimento. Este procedimiento es aplicable tanto en suelos como en sedimentos, coincidiendo con Vasconcelos, 2004.

Digestión de la muestra.

Para la medición de la concentración total de los metales en sedimentos; se requiere de una mineralización de la muestra para remover la materia orgánica de los sedimentos. El método más frecuentemente utilizado es la digestión con agentes oxidantes. Se realizó para las muestras bajo estudio, una digestión ácida total, utilizando el método EPA-3050B (*Acid digestion of sediments, sludges, and soils*) y el método ASTM_D-4698 (*Standard Practice for Total Digestion of Sediment Samples for Chemical Analysis*) (Figura 3.6). Se realizaron tres réplicas por cada muestra, teniendo un blanco reactivo cada vez que se digería.

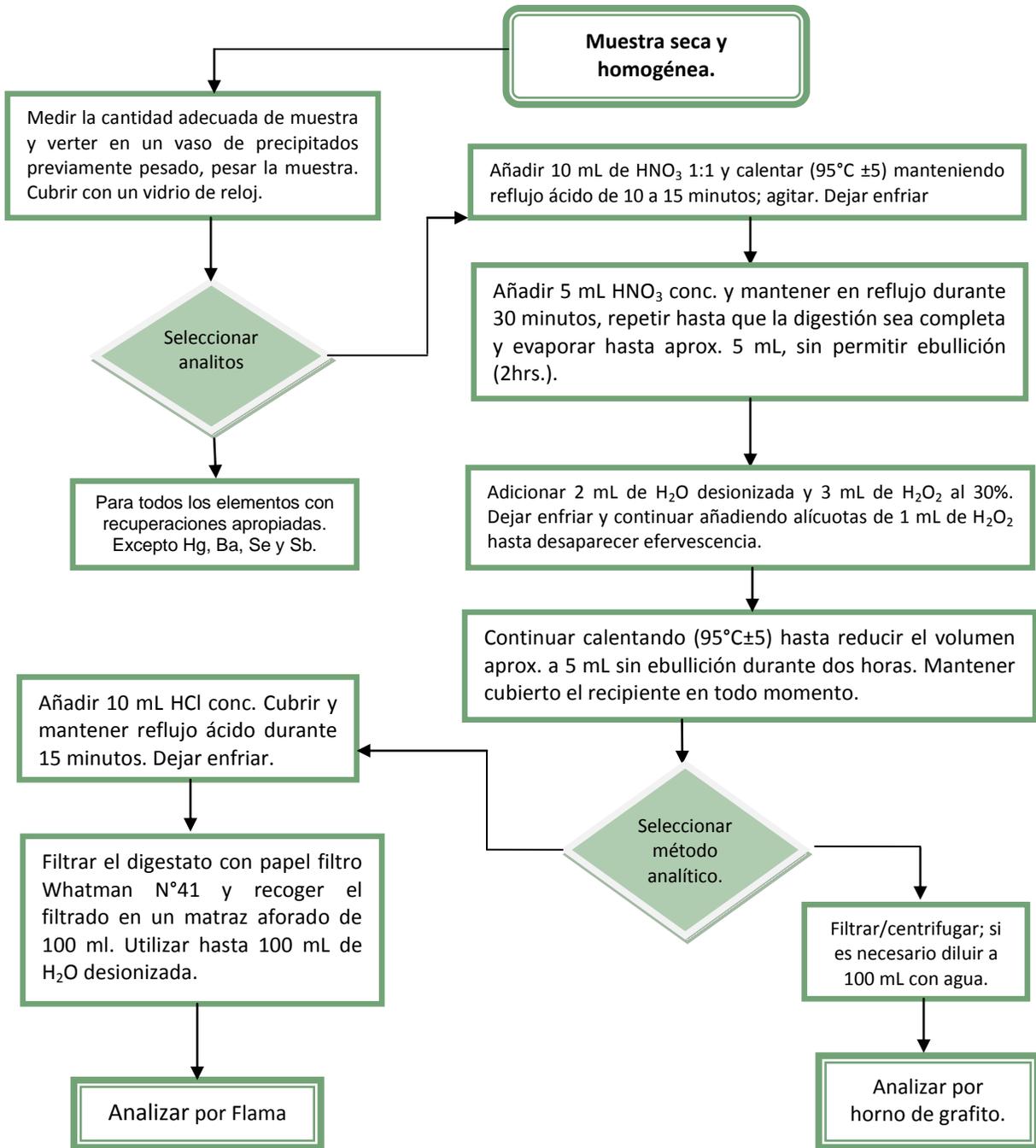


Figura 3.6. Digestión ácida de sedimentos para análisis por EAA.

3.3 VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS Y DATOS ANALÍTICOS.

La cuantificación de los metales analizados en sedimentos se llevó a cabo, teniendo en cuenta la normatividad aplicable en el país; mediante espectrofotometría de absorción atómica, se empleó el espectrofotómetro de absorción atómica marca PerkinElmer, modelo AAnalyst™ 700 con software WinLab32 y el espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC Avanta, modelo Σ932/933 versión 1.33, como se resume en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Características en la cuantificación de metales analizados ^a.

Analito	Método de prueba	Longitud de onda (nm)	Referencia	Equipo utilizado
Cr	FAAS C ₂ H ₂ -aire	357.9	NMX-AA-044-SCFI-2001	PerkinElmer AAnalyst™ 700
Cu	FAAS C ₂ H ₂ -aire	324.8	NMX-AA-051-SCFI-2001	PerkinElmer AAnalyst™ 700
Ni	GFAAS	232	NMX-AA-051-SCFI-2001	GBC AAvanta Σ932/933
Pb	GFAAS	217	NMX-AA-051-SCFI-2001	GBC AAvanta Σ932/933
V	GFAAS	318.5	NMX-AA-051-SCFI-2001	GBC AAvanta Σ932/933

^a Se especifican las características completas de análisis en el **Apéndice B**.

La preparación de las curvas de calibración para la determinación de cada analito depende del método específico a utilizar en el espectrofotómetro de absorción atómica¹⁰. En el **Apéndice B**, se ilustran las curvas de calibración obtenidas y los parámetros completos para la medición de los analitos. Antes de llevar a cabo la preparación de las curvas, todo el material y recipientes de polietileno utilizados fueron, previamente lavados con jabón (libre de fosfatos), agua desionizada y finalmente reposados (2 horas mínimo) en una cama de ácido nítrico al 3 %.

¹⁰ Consultar: Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. Copyright ©1996 The PerkinElmer Inc. Standard Conditions and Characteristic. pag: 53–126.

Los estándares de las curvas fueron medidos con micropipetas calibradas y en matraces aforados, siguiendo las recomendaciones consultadas. Las curvas de calibración se prepararon el mismo día del análisis o en su defecto fueron conservadas en refrigeración un máximo de 48 horas. Los reactivos que son empleados para cada técnica se prepararon el mismo día en el cual se llevó a cabo la experimentación, así mismo se elaboró una curva nueva, cada vez que se fue necesario medir en el espectrofotómetro.

En la experimentación analítica instrumental utilizada, idealmente, todos los estándares y el blanco deben contener exactamente la misma concentración de todos los elementos, excepto del analito, en la muestra. En la práctica, esto es por lo general muy difícil de realizar, excepto para las muestras muy simples y, por otra parte, no es siempre necesario. En efecto, si una técnica tiene una especificidad perfecta, la diferencia entre los estándares o blancos ideales y reales no causan un error y no se producen interferencias.

Las interferencias surgen debido a las diferencias entre la composición de la muestra analítica con los estándares externos y los blancos utilizados para la calibración [Vandecasteele ,1993]. La matriz de la muestra analítica puede ser diferente de la de los estándares, debido a la composición de la muestra original, a causa de las especies añadidas o eliminadas durante la preparación de la muestra, etc.

3.3.1 Interferencias aditivas y espectrales.

Las interferencias pueden ser subdivididas en: interferencias aditivas o de blanco y las interferencias de matriz o multiplicativas [Hassan, 1984].

Una interferencia de blanco o aditiva es debido a una especie o material que produce una señal no compensada independiente de la concentración de analito.

Una interferencia de blanco produce un error en la determinación si el componente del blanco de la señal total es medido por los estándares [Vandecasteele ,1993].

Las interferencias de matriz o espectrales son causadas por especies o sustancias que alteran la magnitud del componente analito de la señal total de una manera proporcional a la señal. Incluso si la señal en blanco es insignificante, una interferencia de la matriz puede afectar a la señal analítica medida y causar un error en la determinación si el interferente está presente en la muestra, pero no en los estándares. Si una concentración dada por la interferencia se añade a todas las soluciones estándar, que afectan a la función de calibración o, más específicamente, se cambia la pendiente (o forma) de la línea de calibración (curva). Ejemplos típicos de interferencias multiplicativas son la supresión o mejora de los efectos que se producen en la fluorescencia de rayos X debido a la absorción de rayos X por elementos contaminantes [Vandecasteele ,1993].

La separación del analito de los elementos de la matriz es una forma eficiente de evitar interferencias, pero por lo general, es costoso y poco práctico [FAO, 2002]. Se puede elegir para minimizar las interferencias de la matriz: el método del estándar interno, la compatibilidad de matrices o el método de adición de estándar. En el método del estándar interno, una concentración conocida de un elemento de referencia x_r se agrega a todas las muestras, estándares y blancos. La señal del analito y_i es comparada con la señal del estándar interno y_r . La curva de calibración se prepara graficando la relación entre la señal del analito y la señal de referencia y_i/y_r contra la concentración del analito de los estándares x_i . Las especies de referencia, por lo general son escogidas, por tener propiedades químicas y espectroscópicas similares a aquellas del analito de tal modo que la señal analítica del analito y del estándar interno cambien proporcionalmente cuando ocurren interferencias de matriz [FAO, 2002].

Para matrices complejas, como es el caso de los sedimentos, se aplica generalmente el método de adiciones de estándares. Se toman volúmenes iguales de solución de la muestra; se agregan cantidades conocidas y crecientes del elemento que ha de analizarse a todas las soluciones exceptuando a una. Todas las soluciones son diluidas al mismo volumen y se miden. La adición de estándar puede aplicarse en esta tesis, porque existe una relación lineal entre la señal y la concentración del analito [Vandecasteele ,1993].

3.3.2 Precisión, exactitud y calidad de datos obtenidos.

La **precisión** del método analítico utilizado, fue evaluada mediante el porcentaje de diferencia relativa, mismo que fue calculado matemáticamente por los espectrofotómetros de absorción atómica utilizados, y experimentalmente midiendo en los equipos por cada determinado número de ensayos una muestra con concentración conocida (punto medio de la curva de calibración). No es reportado en esta tesis, por considerar que no es representativo, ni positiva, ni negativamente en los resultados obtenidos.

Adicionalmente a la evaluación de la precisión analítica, se evaluó la exactitud con adiciones dentro del intervalo de trabajo. Los resultados de la adición de muestras fueron utilizados para calcular el parámetro de control de calidad que se define como **exactitud** y se expresa como porcentaje de recuperación.

Los métodos analíticos se caracterizan por sus límites de sensibilidad, detección y determinación. El **límite de detección del método** (LDM), definido como la menor concentración en una muestra que puede detectarse, y el **límite de cuantificación del método** (LCM) como la concentración más baja de analito que puede determinarse con una desviación estándar específica o un nivel de incertidumbre aceptable. El LCM para los objetivos de esta tesis, es establecido como el punto más bajo de la curva o curvas de calibración.

Es necesaria una fuente de luz que emite las líneas atómicas afiladas del elemento en cuestión.¹¹ La fuente más utilizada es la lámpara de cátodo hueco. Estas lámparas están diseñadas para emitir el espectro atómico de un elemento particular, y lámparas específicas se seleccionan para su uso en función del elemento analizado [Beaty ,1993 y Blanco, 1998].

¹¹ Los límites de detección se definen por las distintas técnicas analíticas, para el caso del Pb, por ejemplo, es: 0,05 ppb [Blanco, 1998].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados experimentales que a continuación se presentan fueron realizados en el L-301 del Conjunto E. Facultad de Química y en el laboratorio de absorción atómica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

El tipo de suelo que predominó en el río, con base en la literatura [Ayala, 2010] y al análisis de la información de las Figuras 3.2 y 3.4; fue las arenas, y en menor proporción arcillas y limos, lo cual indica que es un medio dinámico e influenciado por la litología de la región.

4.1 EVALUACIÓN INSTRUMENTAL DE METALES TOTALES EN SEDIMENTOS.

Se analizaron 26 muestras de sedimento (por triplicado) divididas en dos grupos, unas correspondientes a muestras secas y otras a muestras húmedas de las mismas estaciones de muestreo. El contenido total de los metales analizados (Cr, Cu, Ni, Pb, y V) en sedimentos, se resumen en la Tabla 4.1 los resultados promedio en general y en particular en los gráficos siguientes.

Tabla 4.1 Contenido de metales totales en muestras del río Coatzacoalcos.

Muestra	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	V (mg/Kg)
Cz1	4.68	2.43	0.85	4.96	0.18
Cz3	1.67	3.05	2.46	3.60	0.17
Cz4	5.98	3.45	3.50	3.65	0.44
Cz5	2.37	2.33	2.27	0.70	0.17
Cz6	1.97	1.88	1.71	0.80	0.16
Cz7	2.07	3.53	1.26	2.39	0.18
Cz8	2.41	1.55	1.96	4.45	0.16
Cz9	3.78	2.43	1.78	1.45	0.17
Cz10	6.79	0.78	2.18	7.96	0.15
Cz11	2.79	8.05	2.00	2.11	0.17
Cz12	1.55	1.48	1.76	1.29	0.31

Muestra	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	V (mg/Kg)
Cz13	3.81	2.75	0.94	3.00	0.37
Cz14	5.37	1.40	1.12	3.19	0.28
CzL1	1.41	0.53	0.80	0.48	0.17
CzL3	0.63	0.24	1.44	0.42	0.16
CzL4	2.84	0.22	0.84	0.88	0.27
CzL5	0.98	0.31	0.95	0.60	0.16
CzL6	1.11	0.18	0.97	1.55	0.17
CzL7	1.34	0.36	0.91	1.83	0.16
CzL8	1.42	0.12	1.34	0.29	0.15
CzL9	1.61	0.21	1.59	0.59	0.16
CzL10	0.82	0.10	0.78	1.34	0.12
CzL11	1.72	0.40	0.78	1.31	0.19
CzL12	0.58	0.06	1.59	1.82	0.18
CzL13	0.97	0.17	0.94	1.50	0.26
CzL14	3.45	0.15	1.10	0.53	0.17
Mínimo	0.58	0.06	0.78	0.29	0.12
Máximo	6.79	8.05	3.50	8.0	0.44
Promedio	2.47	1.47	1.45	2.027	0.20
SD	1.66	1.74	0.65	1.74	0.07
% Recuperación	93	98	95	85	88

SD: Desviación Estándar en población total.

% Recuperación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{Ca - Cna}{Cs} * 100$$

Donde:

Ca. Concentración de muestra adicionada.

Cna. Concentración de muestra no adicionada.

Cs. Concentración de la solución de adición.

Se calculó el % de recuperación para verificar la exactitud del método y tener confiabilidad analítica en el soporte de los resultados, misma que sería mayor al tener un material de referencia certificado como control de calidad.

El % de recuperación se calculó por cada metal analizado, añadiendo a una muestra de cada grupo, una cantidad conocida del analito de interés. La adición fue entre 5 y 50 veces el límite de detección del método, buscando siempre el punto medio, en la curva de calibración, es decir, 25 veces el LDM. La recuperación del metal añadido para todos los casos fue entre 85% y 98%, lo cual refleja resultados analíticos confiables en los métodos utilizados.

Cromo (Cr).

Los valores de cromo (Gráfico 4.1) presentan concentraciones que varían entre 0.58 y 6.79 mg/Kg, teniendo promedios de 3.5 mg/Kg para muestras secas y 1.5 mg/Kg en las muestras húmedas. Los perfiles de concentración de cromo en las muestras son poco homogéneos y muestran variaciones significativas (máximos y mínimos) presentando la mayor para Cz10, correspondiente a la estación de muestreo ubicada en el Arroyo Tepeyac, margen izquierda, 6 m antes de confluencia con río Coatzacoalcos y la menor concentración para CzL-12, correspondiente a la estación de muestreo ubicada en estero de pantano, margen derecha, porción media del río Calzadas.

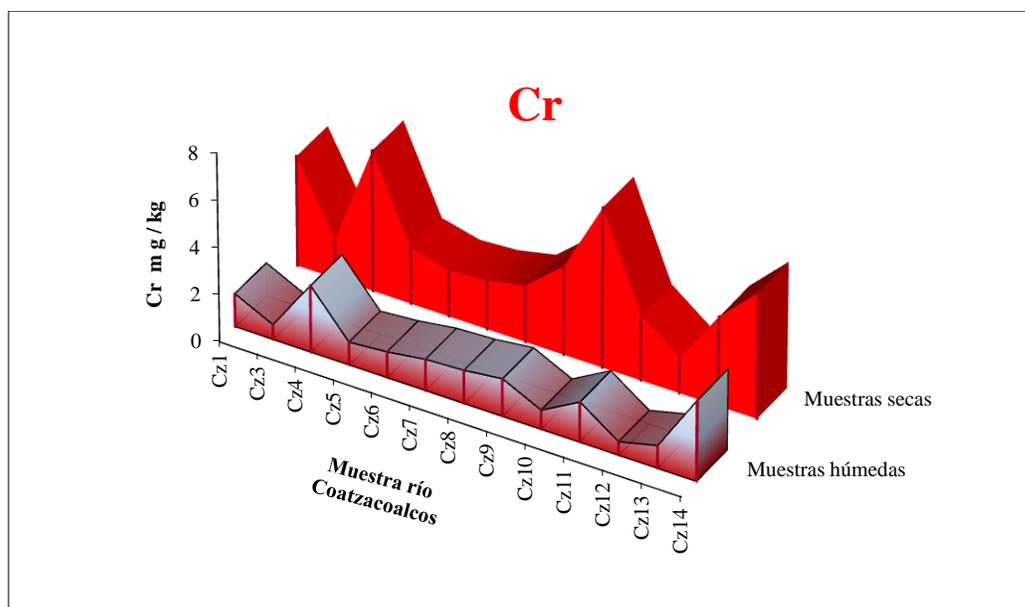


Gráfico 4.1. Concentración de Cr total en muestras del río Coatzacoalcos.

Las muestras húmedas (*CzL-1* a *CzL-14*) en todos los casos presentan concentraciones semejantes entre sí y menores en promedio a las concentraciones de las muestras secas (*Cz1* a *Cz14*), sin embargo, las muestras *CzL-4* y *CzL-14* sobrepasan en mucho la concentración de cromo total en mg/Kg que las de sus similares muestras secas, esto concuerda para el caso de las muestras *CzL-4* y *CzL-14* a la elevada concentración de Cr total en esas estaciones de muestreo, pues sus respectivas muestras secas (*Cz4* y *Cz14*) también presentan valores comparativamente elevados, lo que no pasa con la otras muestras.

Cobre (Cu).

Los valores de cobre (Gráfico 4.2) presentan concentraciones que varían entre 0.06 y 8.05 mg/Kg, teniendo promedios para las muestras secas y húmedas de 2.7 y 0.2 mg/Kg respectivamente. Los perfiles de concentración de cobre en las muestras secas son homogéneos, excepto por Cz11, cuya estación de muestreo se encuentra en la laguna Tepache, brazo sur, porción final del río Calzadas que muestra un máximo significativo. Con las muestras húmedas se tiene un perfil de concentraciones aún más homogéneo y no existen variaciones significativas, aunque se presenta un mínimo en la muestra CzL-12, correspondiente al estero de pantano, margen derecha, porción media del río Calzadas, no es muy diferente a los valores obtenidos para las diferentes muestras en condiciones húmedas.

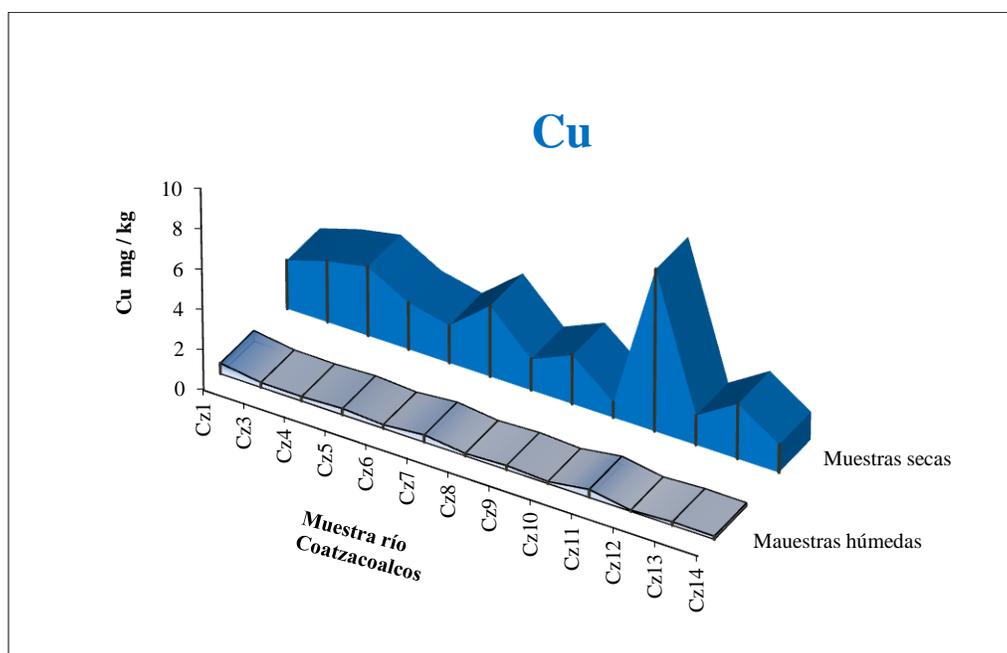


Gráfico 4.2. Concentración de Cu total en muestras del río Coatzacoalcos.

Los valores máximo y mínimo de concentración total de cobre se encontraron en estaciones correspondientes a una misma región, sin embargo, esto se puede deber al cobre antropogénico liberado, en su mayoría consecuencia de la actividades agrícolas y de manufactura (alambres, láminas de metal, fabricación

de cañerías y grifos de latón y bronce), de la zona cercana a la estación 11 y su liberación de aguas residuales, lo que se contrapone a la zona donde se ubicó la estación 12 en una zona con menor densidad de población, además de no estar tan próxima a las industrias de la región que se encuentran más cercanas al río Coatzacoalcos y por lo tanto a la estación 11.

Las bajas concentraciones de cobre encontradas se pueden explicar debido a la solubilidad de este elemento que está ligada al pH: a pH alto, el contenido de Cu^{2+} , especie soluble en la solución del suelo, se reduce, produciéndose un descenso en la solubilidad del cobre total.

Si el suelo es ácido, arenoso y muy lavado, como en la zona estudiada; el cobre es muy escaso, esto puede ser ocasionado porque iones metálicos solubles como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , ó Zn^{2+} , consiguen enlazarse con los óxidos metálicos como $\text{M}^*\text{NO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ por adsorción de intercambio iónico no específico, formando complejos con grupos superficiales $-\text{OH}$, coprecipitando como disolución sólida con el óxido metálico o como óxido o hidróxido discreto o separado del metal sorbido, según Manahan, 2007.

De la misma forma que algunos autores [Hein, 2005; y Peacock, 2007] señalan correlaciones entre mercurio y otros metales. Se puede observar (Gráfico 4.3) con los resultados preliminares (**Anexo C**) de las concentraciones de Hg total, una correlación directamente proporcional con las concentraciones de níquel total en la gran mayoría de las muestras secas, lo cual probablemente muestra la asociación de estos metales con los óxidos de manganeso presentes en el sedimento del río Coatzacoalcos.

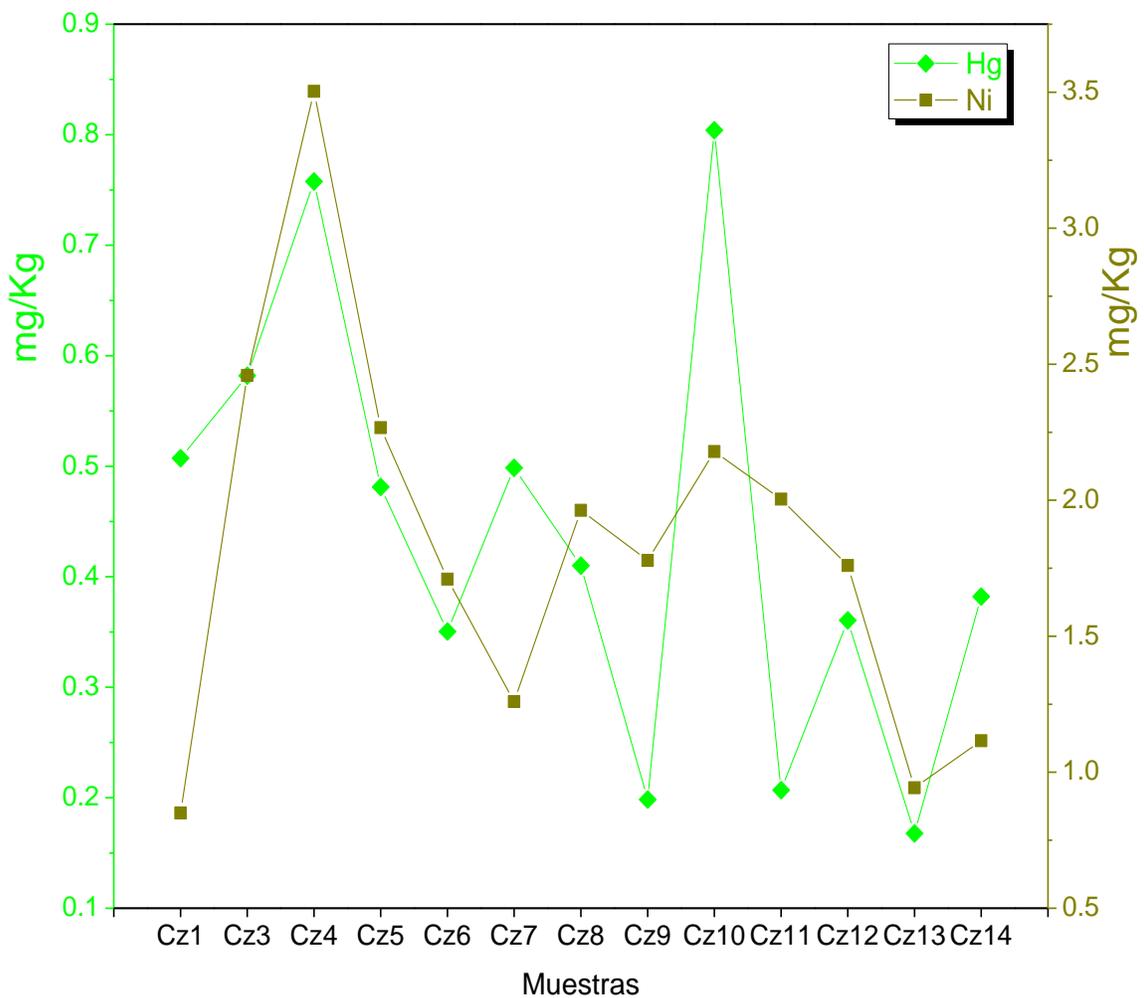


Gráfico 4.3. Correlación entre Hg y Ni total en muestras secas del río Coatzacoalcos.

Níquel (Ni).

Los valores de níquel (Gráfico 4.4) presentan concentraciones que varían entre 0.78 y 3.50 mg/Kg, teniendo promedios de 1.8 mg/Kg para las muestras secas y 1.1 mg/Kg para las muestras húmedas. Los perfiles de concentración de níquel en las muestras son de los más homogéneos de los metales analizados, sólo después de los valores de vanadio, aunque muestran ligeras variaciones (máximos y mínimos) presentando la mayor para la muestra Cz4, correspondiente a la estación ubicada en el río Uxpanapa, margen derecha, 30 m antes de la confluencia con río Coatzacoalcos y la menor concentración para la muestra CzL-10, correspondiente a la estación en el arroyo Tepeyac, margen izquierda, 6 m antes de la confluencia con río Coatzacoalcos.

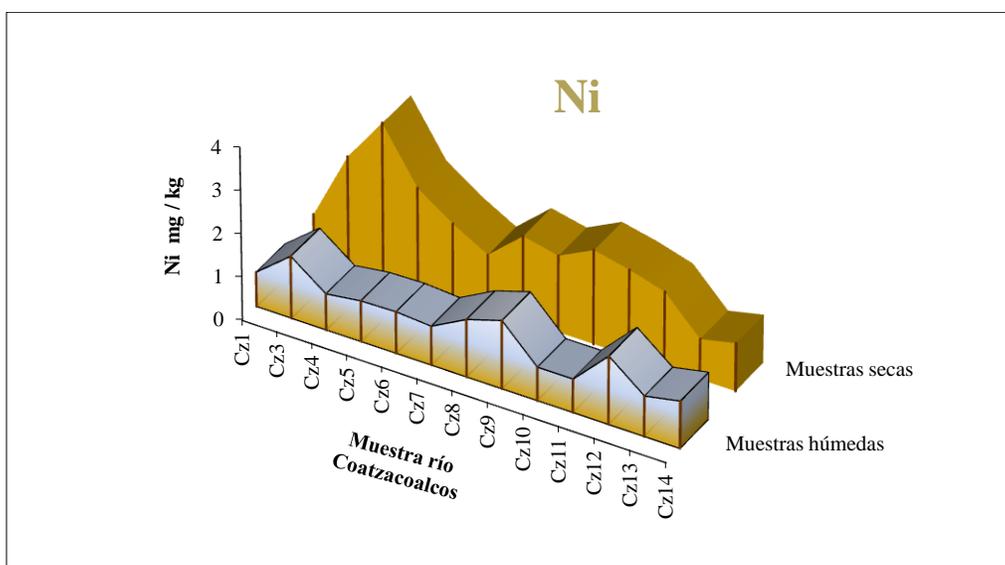


Gráfico 4.4. Concentración de Ni total en muestras del río Coatzacoalcos.

Los resultados para níquel muestran correlaciones muy interesantes desde el punto de vista analítico (Gráfico 4.3 y Gráfico 4.7) respecto a los objetivos de esta tesis ya que pueden justificar de algún modo, que las concentraciones encontradas de Ni, Hg y V, se pueden atribuir a industrias que manejan hidrocarburos. Así mismo el níquel liberado en desagües industriales al terminar

en el suelo o sedimentos, se adhiere fuertemente a partículas que contienen hierro o manganeso.

Plomo (Pb).

Los valores de plomo (Gráfico 4.5) presentan concentraciones que varían entre 0.29 y 7.96 mg/Kg, teniendo promedios de 3 y 1 mg/Kg. Los perfiles de concentración de plomo en las muestras presentan variaciones significativas, sin embargo, para el caso del análisis de este elemento también es marcada la diferencia entre las concentraciones, de muestras secas y muestras húmedas, encontrando la mayor concentración para Cz-10, correspondiente a la estación ubicada en el arroyo Tepeyac, margen izquierda, 6 m antes de la confluencia con el río Coatzacoalcos y la menor para la estación en el arroyo San Francisco, margen derecha, 10 m antes de la confluencia con el río Coatzacoalcos de la muestra CzL-8.

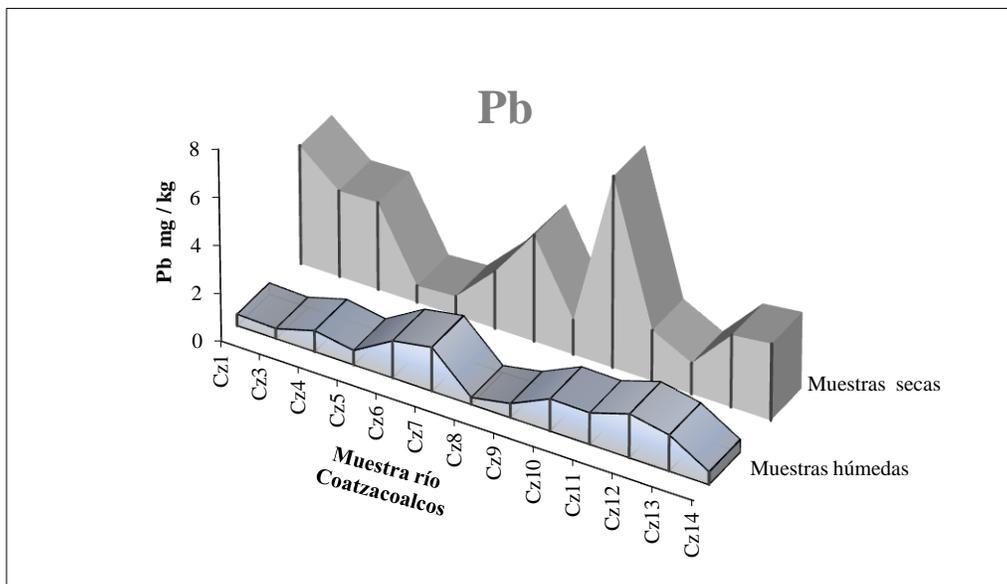


Gráfico 4.5. Concentración de Pb total en muestras del río Coatzacoalcos.

Los resultados obtenidos coinciden con [Bradl, 2005 y Clemens, 1998] donde el plomo es el metal pesado más abundante de forma natural, de los metales

pesados analizados es el que presenta mayores concentraciones. Todas las muestras húmedas, aunque sea por poco rebasan los LMP establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (0.2 a 0.4 mg/L) para plomo en agua. No obstante para la normatividad nacional existente, ninguna de las muestras secas sobrepasa los LMP; pues como se ha discutido con anterioridad la normatividad mexicana no especifica regulación alguna en el caso de sedimentos.

Vanadio (V).

Los valores de vanadio (Gráfico 4.6) presentan concentraciones que varían entre 115.2 y 440.4 µg/Kg, teniendo promedios de 223.5 y 177.4 µg/Kg. Los perfiles de concentración de vanadio en las muestras son de todos los metales analizados, los más homogéneos, únicamente presentan ligeras variaciones (máximos), la más significativa para la muestra Cz4, correspondiente al río Uxpanapa, margen derecha, 30 m antes de la confluencia con el río Coatzacoalcos.

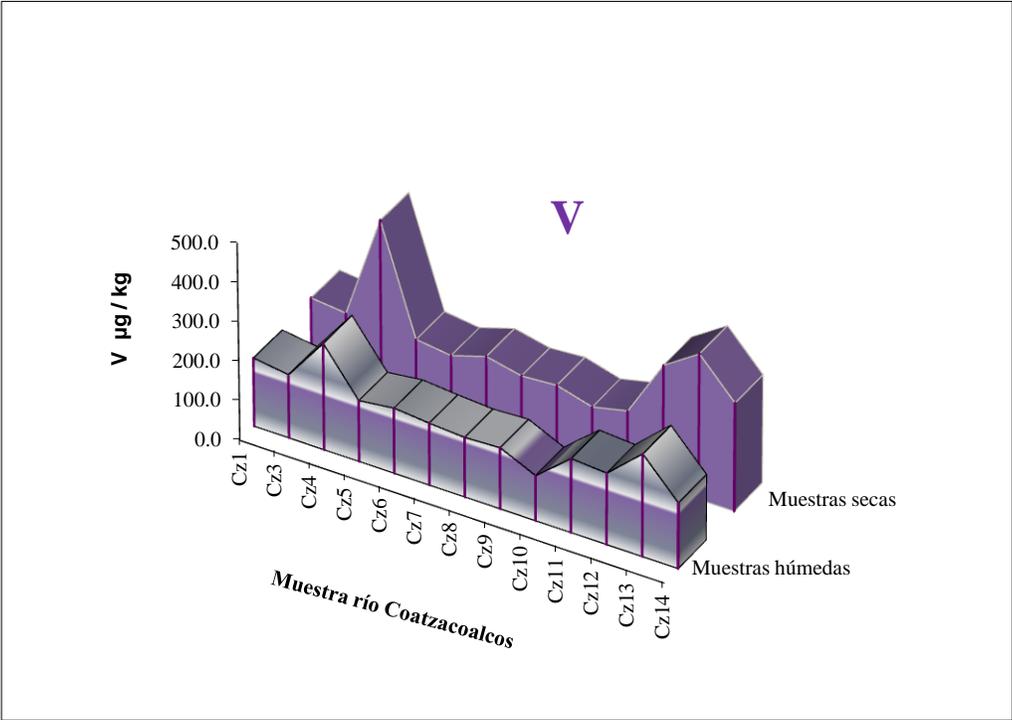


Gráfico 4.6. Concentración de V total en muestras del río Coatzacoalcos.

Los resultados de las concentraciones de vanadio indican que para este metal son independientes las condiciones secas o húmedas de la muestra analizada. Los valores de concentración de vanadio y níquel, como se describió muestran una proporción semejante, es decir, sus respectivos gráficos son directamente proporcionales y el promedio de sus valores se encuentra en rangos similares.

Está correlación observada entre las concentraciones de V y Pb en las muestras, es semejante a la encontrada por Gobeil, 2005; donde a la introducción de estos metales es por fuentes antropogénicas en común, muy probablemente relacionadas con la industria de la zona (aleaciones) y con la descarga de aguas residuales municipales en la zona de estudio.

El vanadio y el níquel son los metales traza más abundantes en el crudo y se han reportado niveles de vanadio de 1 a 1200 ppm [Pearson, 1993]. Estos causan problemas en la refinación, ya que limitan gravemente la vida de algunos catalizadores utilizados, sino se eliminan de fracciones pesadas antes del craqueo catalítico. El conocimiento de la estructura de los complejos de Ni y V en las fracciones debería ayudar en el desarrollo de procesos de desmetalización más eficientes, para evitar la contaminación del medio circundante con este metal. Por ello es importante la correlación de V y Ni (Gráfico 4.7) en estos resultados, ya que el obtener vanadio en las concentraciones encontradas, evidencia claramente la presencia de residuos de hidrocarburos por las actividades petroleras en la zona estudiada, porque los compuestos de vanadio son difíciles de encontrar en muestras ambientales de origen natural.

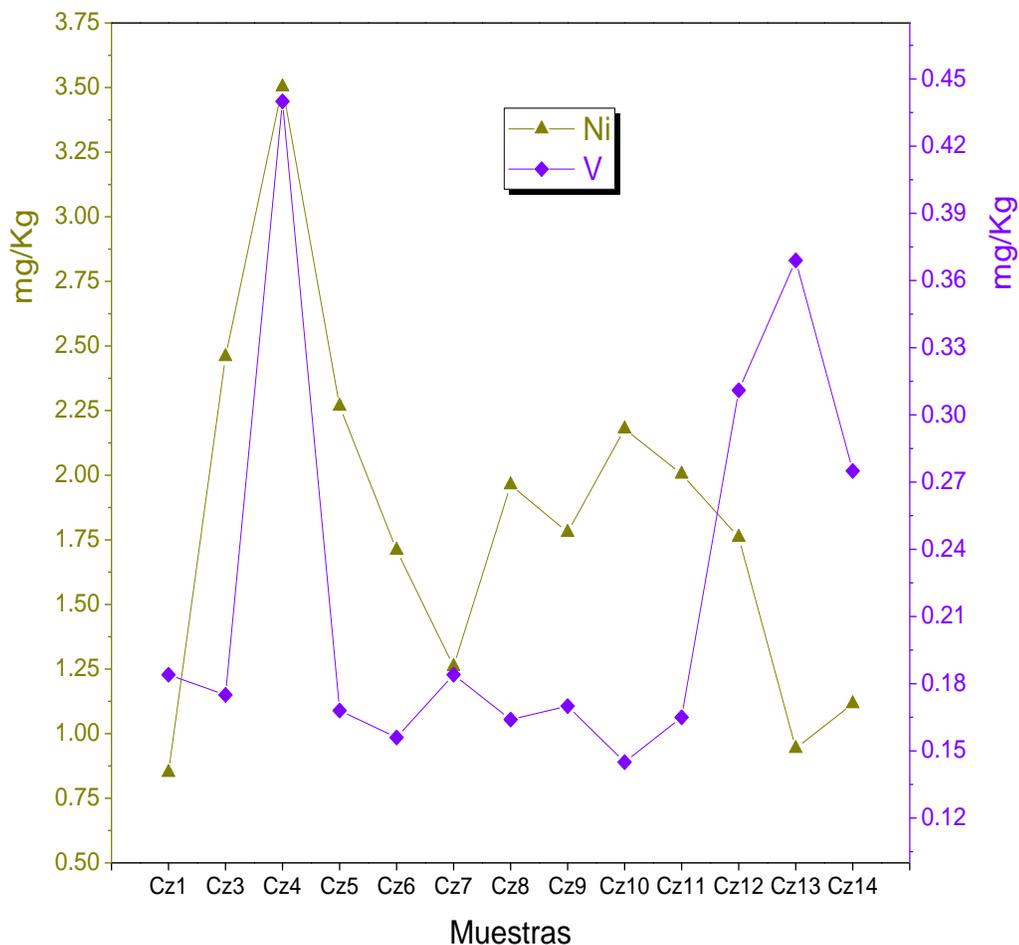


Gráfico 4.7. Correlación en la concentración total de V y Ni en muestras secas del río Coatzacoalcos.

Los valores en la concentración total, exceden los límites máximos permisibles, se puede atribuir principalmente a los reiterados derrames que ocurren en la zona de estudio, ya que el vanadio es característico de contaminación antropogénica y la industria que utiliza crudo en su cadena de producción es la única con capacidad de tener en sus efluentes compuestos de vanadio.

Las muestras húmedas colectadas presentan menor concentración de metales totales, respecto a las muestras secas para los metales analizados, a excepción de níquel y vanadio; esto puede atribuirse a dos principales causas:

- Un pH ácido en el agua mantiene a los metales en disolución y no permite que precipiten hacia la columna sedimentaria [Carro, 2007]. En la zona de estudio, se registro un pH de 6 (ligeramente ácido), lo cual podría estar propiciando este fenómeno.
- Características naturales del río Coatzacoalcos: Ocupa el tercer lugar entre los ríos más caudalosos de México, con un volumen de descarga promedio anual de 32 752 millones de m³ [INE, 2010]; además la cuenca del río está sujeta a un régimen de lluvias muy intenso, con una precipitación media anual de 2450 mm [CONAGUA 2008], provocando alta escorrentía. Por lo tanto, es probable que los contaminantes estén siendo transportados hacia zonas alejadas (aguas abajo) de los sitios donde se realizó el muestreo para esta tesis. La difusión molecular, es demostrada claramente con la tendencia natural de las moléculas con níquel y vanadio a moverse desde las regiones de alta concentración a las regiones de más baja concentración por el movimiento aleatorio de las moléculas. El transporte por difusión es claro en la mezcla turbulenta, que presenta el caudaloso río Coatzacoalcos.

4.2 ANÁLISIS DE METALES PESADOS.

Se utilizaron diferentes métodos y herramientas para analizar los resultados obtenidos, presentando a continuación los más demostrativos.

4.2.1 Análisis de metales utilizando correlación de Pearson.

En estadística, el coeficiente de correlación de Pearson es un índice que mide la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. Es independiente de la escala de medida de las variables (los datos analizados estadísticamente son de concentración total en mg/Kg). Se puede definir el coeficiente de correlación de Pearson, como un índice que puede utilizarse para medir el grado de relación de

dos variables siempre y cuando ambas sean cuantitativas [Weisstein, 2013],
Apéndice D.

Tabla 4.2. Correlaciones de Pearson para los datos de concentración total de metales en muestras secas y húmedas.^a

	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Cr	Cu	Ni	Pb	V
Cr	0	1.20	0.88	0.32	0.68	0	0.94	1.22	1.32	0.67
Cu	1.20	0	0.85	1.26	1.02	0.94	0	1.48	1.17	0.98
Ni	0.88	0.85	0	0.94	0.80	1.22	1.48	0	1.21	1.22
Pb	0.32	1.26	0.94	0	1.07	1.32	1.17	1.21	0	0.83
V	0.68	1.02	0.80	1.07	0	0.67	0.98	1.22	0.83	0

^aSe emplea el software: Statistica Version 5 (StatSoft, Inc., 1984-1996)

El valor del índice de correlación de Pearson, varía en el intervalo [-1, +2]:

- Si $r = 0$, no existe relación lineal. Pero esto no necesariamente implica una independencia total entre las dos variables, es decir, que la variación de una de ellas puede influir en el valor que pueda tomar la otra. Pudiendo haber relaciones no lineales entre las dos variables. Estas pueden calcularse con la razón de correlación.
- Si $r = 1$, existe una correlación positiva perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables denominada *relación directa*: cuando una de ellas aumenta, la otra también lo hace en idéntica proporción.
- Si $0 < r < 1$, existe una correlación positiva.
- Si $r = -1$, existe una correlación negativa perfecta. El índice indica una dependencia total entre las dos variables llamada *relación inversa*: cuando una de ellas aumenta, la otra disminuye en idéntica proporción.
- Si $-1 < r < 0$, existe una correlación negativa.

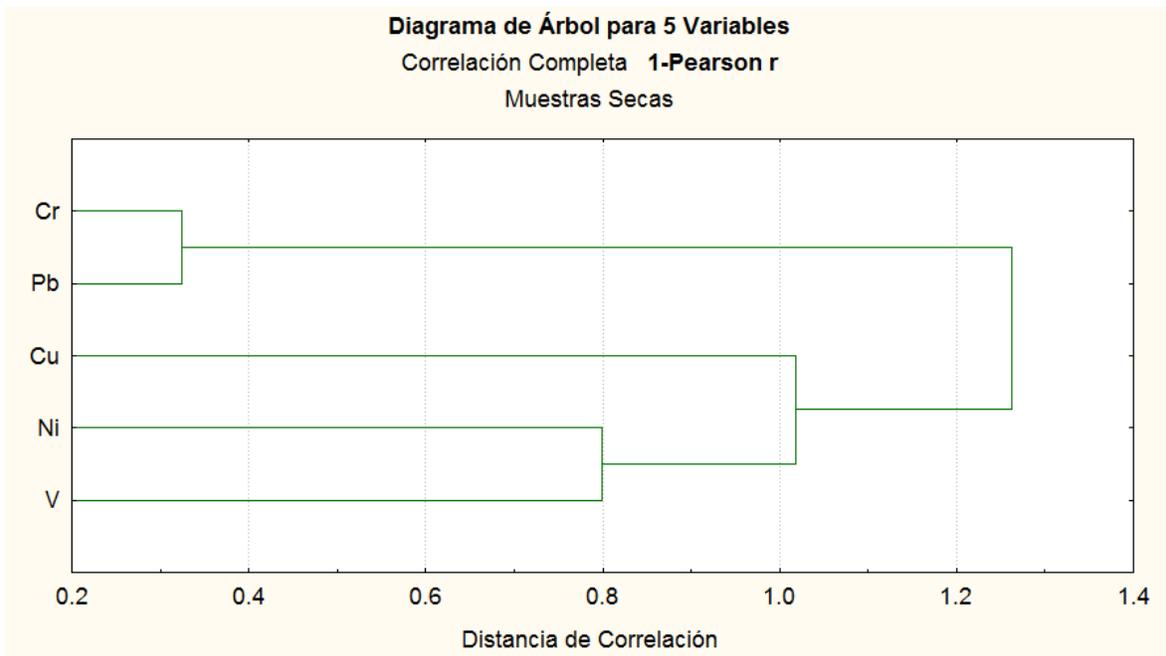


Gráfico 4.8. *Correlaciones de Pearson de los valores de concentración total en muestras secas.*

Los valores de concentración total obtenidos para cada metal, se evaluaron estadísticamente aplicando correlaciones de Pearson (Tabla 4.2) y como se muestra visualmente (Gráfico 4.8 y 4.9) los resultados de la correlación de Pearson de las muestras de sedimentos analizadas, en la zona bajo estudio, se reportan considerando un 95 % de confianza, el valor del coeficiente de correlación de Pearson es de 0.178, lo que permite observar dos grupos de metales con una correlación positiva significativa para el número de muestras analizadas:

- Formado por Pb y Cr mostrando marcada correlación entre ellos, indicando una fuente común de emisión en la zona de estudio.
- Integrado por Cu, Ni y V, atribuidos a otra fuente de emisión en común.

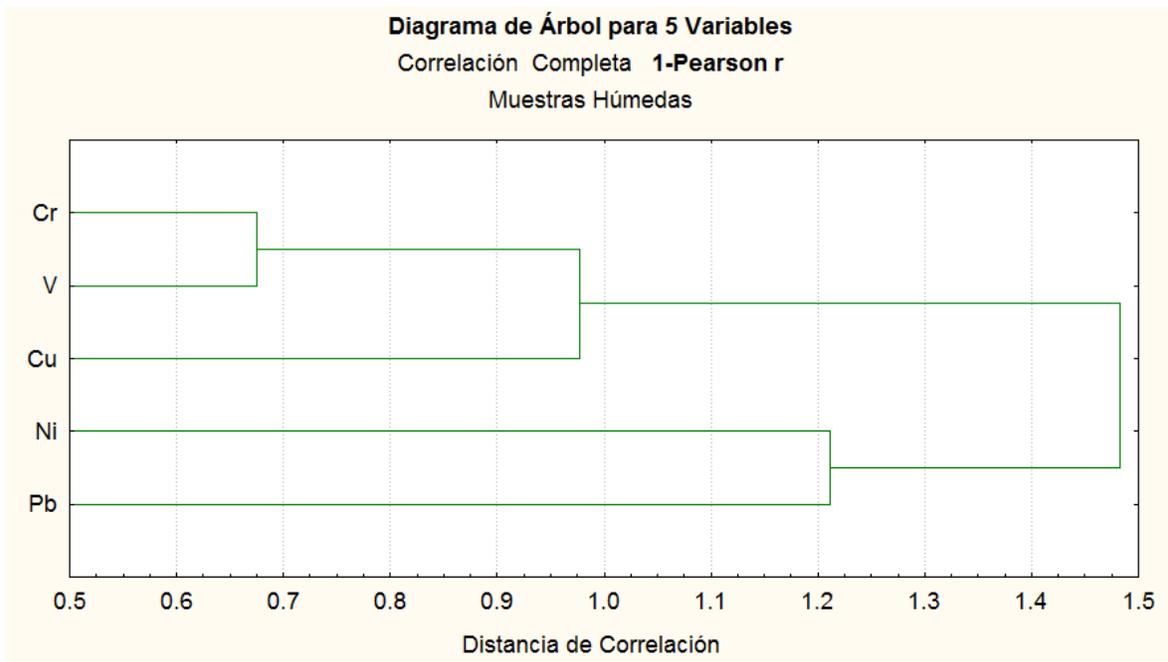


Gráfico 4.9. *Correlaciones de Pearson de los valores de concentración total en muestras húmedas.*

También se encontró una correlación directamente proporcional entre las concentraciones de Ni y Pb; se puede atribuir esta característica según diversos autores [Seoáñez, 1998] al tamaño de partícula en las muestras de sedimentos, pues mientras menores sean los tamaños de partículas las concentraciones de Cu y Cr son mayores que las de Pb.

Las concentraciones de metales observadas en el río Coatzacoalcos son en su mayoría comparables entre sí y se encuentran dentro de los intervalos de concentración publicados en la literatura para otros sistemas costeros de México (Tabla 4.3) considerados moderada o ligeramente contaminados, de acuerdo a los criterios dados por las autoridades ambientales.

En la siguiente parte del análisis, el manejo de datos se realizó con los valores de muestras secas obtenidos; para el caso de los metales pesados; los cuales son comparables entre sí y el análisis de resultados, resulta más práctico (Gráfico 4.10).

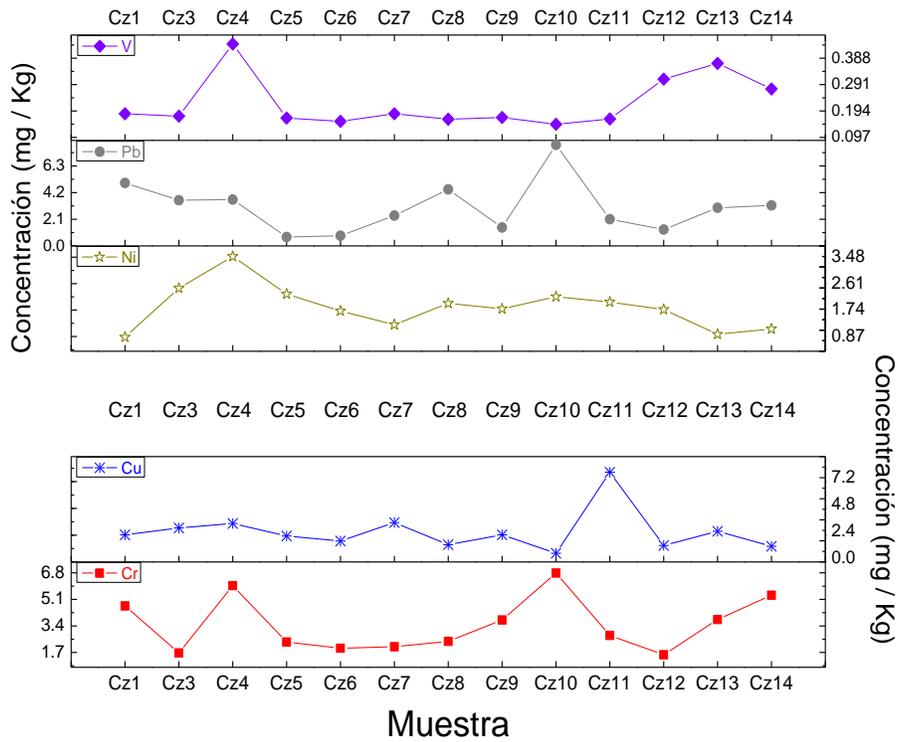


Gráfico 4.10. Concentración total de metales en muestras secas del río Coatzacoalcos.

Tabla 4.3. Comparación de las concentraciones de metales de diversos sistemas costeros de México ^a

Sistema Costero	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Referencia
Estuario de Tijuana, Baja California	NR	20-30	10.0-20	20-50	NR	Weis, 2001
Río Culiacán, Sinaloa	NR	0.9-55	NR	0.4-58	NR	Ruiz-Fernandez, 2003
Boca del arroyo San Francisco, Veracruz	NR	24	20	24	0.8	Rosales, 2003
Río Sonora, Sonora	NR	2.7-68.6	1.6-93.2	1.3-29.8	NR	Villa, 2005
Río San Antonio, Veracruz	NR	17.8-33.4	21.4-34.4	3.7-13.5	0.33-0.14	Bojórquez, 2009
Arroyo San Francisco, Veracruz	NR	17.8-28.5	18.4-30.1	3.0-7.4	0.4-0.93	Bojórquez, 2009
Río Sinaloa, Chihuahua y Sinaloa	NR	13.3-20.6	8.16-13.7	2.7-3.1	NR	Ayala, 2010
Río Coatzacoalcos, Veracruz	0.6-6.8	0.1-8.1	0.8-3.5	0.3-8	0.12-0.44	Esta tesis

^a Las concentraciones están expresadas en intervalos de menor a mayor y en unidades de mg/Kg NR. No Reportado.

Actualmente, en México, la investigación realizada en materia de contaminación de suelos por metales pesados y sus potenciales implicaciones hacia el ambiente y la salud, no es suficiente (Tabla 4.4); como consecuencia, el desarrollo tecnológico para dar solución a este tipo de problemas es inadecuado.

Una de las causas de este vacío ha sido la falta de normatividad (Tabla 4.4) con respecto a los límites de limpieza para sedimentos contaminados con metales

pesados. La gran mayoría de metales pesados, dependiendo de su forma química y concentración, así como de las condiciones y características del sitio en que se encuentren, pueden representar un riesgo ambiental y de salud pública. Por esta razón, es indispensable que antes de evaluar la posibilidad de remediar un sitio, se determinen las características del contaminante (especie química, concentración, valencia, biodisponibilidad, solubilidad y toxicidad) y del sitio (pH, tipo de suelo, temperatura, permeabilidad y potencial redox), a través de una exhaustiva evaluación.

Tabla 4.4. Límites máximos permisibles contra resultados de metales analizados^a.

Analito	LMP (mg/L)	Resultados (mg/Kg)	Referencia
Cr	0.5 a 1	0.6 a 6.8	(NOM-001-SEMARNAT)
Cu	2	0.1 a 8.1	(OMS, UE)
	1.3		(EPA)
	4 a 6		(NOM-001-SEMARNAT)
Ni	2 a 4	0.8 a 3.5	(NOM-001-SEMARNAT)
	0.1		(EPA)
Pb	0.2 a 10	0.3 a 8	(NOM-001-SEMARNAT)
V	0.5 mg/m ³ ****	0.12 a 0.44	(OSHA)
	0.1 mg/m ³		(OSHA)

^a Por tratarse de unidades diferentes no se puede hacer una comparación real, sin embargo, al no existir normatividad alguna en materia de sedimentos fluviales, se expone esta tabla a manera de evaluación crítica.

4.2.2 Análisis de metales pesados utilizando el RETC.

El Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC) es una base de datos nacionales con información de una lista de 104 sustancias contaminantes emitidas al ambiente: aire, agua, suelo y subsuelo o que son transferidas en el agua residual y/o en los residuos peligrosos. Este registro emana del artículo 109 bis de la LGEEPA e integra información de las diferentes fuentes emisoras de competencia de los tres órdenes de gobierno.

La información contenida en el RETC permite proponer políticas eficaces para preservar y proteger el ambiente, además de apoyar la evaluación de Convenios Internacionales. Asimismo al disponer de información de emisiones contaminantes que se generan en el territorio nacional se podrá conocer con mayor certeza la infraestructura ambiental que necesita el país. Las fuentes emisoras pueden evaluar su desempeño e identificar sus áreas de oportunidad para la reducción de emisiones y transferencias.

Se puede utilizar en esta tesis como instrumento para evaluar las concentraciones encontradas en las estaciones de muestreo, aunque en el RETC sólo se registra cromo, mercurio, níquel y plomo y compuestos de cromo, mercurio y plomo. La información del RETC correspondiente a la zona de estudio y a los metales analizados en este trabajo se desglosa en el **Apéndice C**.

Al ubicar las empresas que más emisiones reportan al aire, suelo y agua para cromo, níquel y plomo, dentro de la zona de estudio, se encontró que la empresa INNOPHOS FOSFATADOS DE MÉXICO S. DE R.L. DE C.V. es la que más emite cromo al agua con un total de 7753.2 Kg/año y al suelo con 5.041kg/año. Asimismo, la empresa que más emisiones de compuestos de níquel reporta al aire es PEMEX REFINACIÓN REFINERÍA GENERAL LÁZARO CÁRDENAS con 763.52 Kg/año. Los anteriores datos son los valores más altos para emisiones en cada esfera ambiental que evidencia el RECT; estas empresas y las 25 restantes de la

zona con emisiones de competencia federal fueron ubicadas en la zona industrializada Coatzacoalcos-Minatitlán.

Lo anterior concuerda con las mayores concentraciones encontradas que corresponden a las estaciones de muestreo de la laguna Tepache, brazo sur, porción final del río Calzadas y del arroyo Tepeyac, margen izquierda, 6 m antes de la confluencia con el río Coatzacoalcos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos no podemos evidenciar que un sitio es el más contaminado de todos, solamente que; para cromo y plomo los valores más altos se encuentran en la muestra Cz10, para cobre los valores más elevados se encontraron en la muestra Cz11 y para níquel y vanadio en la muestra Cz4.

Respecto a si cumplen o no la normatividad, desgraciadamente se debe decir que si, pues aunque al parecer son concentraciones altas y perjudiciales para los seres vivos, cumplen la ley, al no existir forma alguna de regular los sedimentos y esto, perjudica a la población incluida en las cadenas tróficas alimenticias.

Se determinó la influencia que tienen las distintas fuentes contaminantes sobre el río Coatzacoalcos en base al RECT, algo verdaderamente útil y que muy pocas veces se realiza, tomando en cuenta que son cifras oficiales originadas por dependencias federales.

Al medir metales pesados se pudo comprobar que es muy factible utilizar el análisis de metales, como indicador ambiental, para conocer la existencia de contaminación por crudo y poner más atención o marcar esos trayectos o rutas como endebles o susceptibles a impactos ambientales mayores.

La determinación de la concentración total de metales nos proporciona una evaluación del nivel de contaminación, pero es necesaria una especiación química para tener información respecto a la biodisponibilidad en la zona y poder evaluar el riesgo ambiental en los seres vivos de la región.

Se implementó y mejoró la técnica analítica para la identificación de metales en el espectrofotómetro PerkinElmer AAnalyst™ 700 del laboratorio 301 Conjunto E, Facultad de Química. UNAM.

Esta tesis, también llamada de alguna forma, investigación científica ambiental con compromiso social; representa una contribución al análisis de las repercusiones sobre el ambiente y los problemas ecológicos que plantea la industrialización. En la presente, se determinó satisfactoriamente la concentración total de cromo, cobre, níquel, plomo y vanadio; con lo cual se pretende contribuir al desarrollo del conocimiento ecológico, ayudar a conocer con precisión el comportamiento del agua y sus múltiples implicaciones, así como su influencia en más de 11, 208 km de costas y de alguna manera a la resolución del problema social, ambiental y científico en el río Coatzacoalcos.

Es de suma importancia que en México se impulse la investigación en materia de contaminación de sedimentos contaminados con metales pesados, con el objeto de generar información que contribuya al conocimiento relativo de los factores que inciden en el medio de los seres vivos que se relacionan en este.

Aunque, esta tesis tiene como objetivo principal la evaluación de la concentración total de algunos metales pesados, contenidos en muestras de sedimento de un río en particular; es juicioso de que los contaminantes en los sedimentos dependen de muchísimos parámetros más no evaluados en el presente trabajo (la geología del área, intensidad del intemperismo químico, erosión, diagénesis, metamorfismo, etc.), sin embargo, desea llegar a ser de utilidad en poca o gran medida a la población en la zona estudiada.

Se pretende que con la realización de este trabajo se permita tomar medidas preventivas, en las líneas y trayectos de la red de ductos para que se les pueda dar mantenimiento y sean vigiladas evitando derrames; así como lograr una atención más adecuada ante estas emergencias, identificando las zonas en donde los impactos a los recursos naturales y a las actividades socioeconómicas son más relevantes.

REFERENCIAS

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E., Aceto M. y Barberis R. 2006. Assesment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. *Water, Air & Soil Pollut.* 173, 315-338.
- Alleyne S., De la Fe C. y Cortés I. 2004. Sequential determination of metals in soils using atomic absorption spectrometry and nonconventional nebulization. *Laboratory techniques.* 26, 12-15.
- Álvarez J. M., López Valdivia L. M., Novillo J., Obrador A. y Rico M. I. 2006. Comparision of EDTA and sequential extracction test for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma.* 132, 450-463.
- ASTM-D-3974. 2006. Standard Practice for Extraction of Trace Elements from Sediments.
- ASTM_D-4698 (*Standard Practice for Total Digestion of Sediment Samples for Chemical Analysis*)
- ATSDR-US, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1993. Agency for Toxic Substances and Disease Registry toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta GA. Public Health Service Report # TP-92/08.
- ATSDR-US, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1999. Consultado en línea el 6/10/12 de: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts46.html
- ATSDR-US, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2004. Consultado en línea el 4/10/12 de: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.html.
- ATSDR-US, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2009. Consultado en línea el 6/10/12 de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts58.html
- ATSDR-US, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).2010. Consultado en línea: el 12/10/2012 de <http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/>.
- Ávila P., Frías H., Zarazúa G. y Rodríguez S. 1996. Caracterización elemental de los sedimentos de la Presa J. A. Álzate. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Gerencia de Ciencias Ambientales, Departamento de Estudios del Ambiente. México D.F. 18- 1027.
- Axtmann E.V.,Louma S.N. 1997. Effect of tributary inflows on the distribution of trace metal in fine-grained bed sediments and benthic insects of the Clark Fork River Montana. *Environmental Science Technology.* 31. 750-758.
- Ayala Rodríguez L. 2010. Metales Pesados en agua y sedimentos del Río Sinaloa. Tesis de Maestría en Recursos naturales y Medio Ambiente. IPN. CIIDIR. Sinaloa. México.
- Banat K. M., Howari F. M. y To'Mah M. 2007. Chemical fractionation and heavy metal distribution in agricultural soils, north of Jordan Valley. *Soil & Sediment Contam.* 16, 89-107.
- Beaty R. D., Kerber J. D. 1993. Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation. 2nd Edition.
- Blanco H.A., Alonso G.D., Jiménez de Blas O., Santiago G.M. 1998. Estudio de los niveles de Pb, Cd, Zn y As en aguas de la provincial de Salamanca. *Revista Española Salud Pública.* 72.53-65.

Blanno M. y U. Ruiz Saucedo. 2007. Anexo 1: Análisis estadístico de las emergencias ambientales en suelos mexicanos durante el periodo 2003-2006. Proyecto Gtz-SEMARNAT: Residuos peligrosos y sitios contaminados. Informe final. México. (No publicado).

Bradl H.B. 2005. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Interface Science & Technology. El Sevier Academic Press. Vol. 6. 1- 143.

Burrows; Adams, RM. 1990. In: Occupational Skin Disease, 2nd ed., Adams, RM, ed. Philadelphia: W.B. Saunders, pp. 349-386.

Celis Hernández O. 2009. Estudio químico de agua y sedimento en bahía Vergara, Veracruz México. Tesis de Maestría en ciencias del mar. ICMYL UNAM.

Clemens R., De Caritat P. 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 41-381.

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2008. Consultado en línea el 25/01/13 de: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/NotaP/BOLETIN%20061-08.pdf>

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2012. Consejo de cuenca del río Coatzacoalcos; <http://www.cuencacoatza.org/index.php>; consultado en línea el 25/01/2013.

Cram, S., R. Aguirre, M. Hernández, Martínez, Sommer. 2007. Elaboración de una Metodología para la Identificación de Sitios Ambientalmente Sensibles a los Efectos por Derrames de Hidrocarburos (INE/ A1-009/2007). Informe final. Instituto Nacional de Ecología e Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Csuros, M y C. Csuros. 2002. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publisher. Second Edition .372 pp.

DHHS (Department of Health and Human Services).1995. Food and Drug Administration. Food Labeling: Reference Daily Intakes, Final Rule. 21 CFR Part 101. Federal Register Vol.60 (249): pp. 67164-67175.

Duarte G., Teixeira M.C., Ciminelli V.S.T. 2007. Arsenite immobilization onto a modified thiol chelating resin: pH dependence evidenced by XAS In: VII Meeting of the Southern Hemisphere on mineral Technology / XXII Encontro Nacional de Tratamiento de Minérios y Metalurgia Extrativa, Oro Preto. 2.

FAO. 2002. Análisis de minerales y elementos traza en alimentos. Capítulo 20. Consultado en mayo 2013 de: <http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s22.htm>

Fergusson J. E., 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. New York. Pergamon Press. 143-313.

Figaruelo J. 2001. Química física del medio ambiente. Reverté. México.

Glaser, U; Hochrainer, D; Steinhoff, D. 1990. Investigation of irritating properties of inhaled Cr(VI) with possible influence on its carcinogenic action. In: Environmental hygiene II, Seemayer, NO; Hadnagy, W, eds. Berlin/New York: Springer-Verlag.

Gobeil C. B., Rondeau L., Beaudin. 2005. Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. Environmental Science Technology. 39. 456-46.

González Flores E., Tornero Campante M., Sandoval Castro E. 2011. Extracciones químicas secuenciales para el fraccionamiento de elementos traza en muestras sólidas. Ciencia Ingeniería y Sustentabilidad ambiental. BUAP. Puebla, México; pp 111-132.

Gutiérrez Galindo E., Flores E., Villaescusa y González J. 1991. Metales pesados en tejido y en biodepósitos sedimentarios del ostión *Crossostrea gigas* en la zona de cultivo de Bahía San Quintín, Baja California, México. Inv. Mar. CICIMAR 6(1): 175-186.

Hassan S. SM. Análisis Orgánico Utilizando espectrometría de absorción atómica, Ellis Horwood, Chichester, 1984

Hursthouse, A.S., 2001. The Relevance of Speciation in the Remediation of Soils and Sediments Contaminated by Metallic Elements-An Overview and Examples from Central Scotland, UK. Journal of Environmental Monitoring 3(1): 49-60.

INE (Instituto Nacional de Ecología). 2012. Dirección de Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos. Consultado en línea el 20/02/13 de: <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>.

INEGI. 2005 Marco Geoestadístico Municipal, versión 3.1

INEGI. 2009. Clave geoestadística 30039 . Consultado en línea Mar. 2012 de: <http://mapserver.inegi.org.mx/mgn2k/>.

INEGI. 2010. Consultado en línea en septiembre de 2012 de: www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/.../Doc_Metodologico.pdf.

INEGI. 2005. Marco Geoestadístico Municipal, versión 3.1. Información Topográfica Digital Escala 1:250000 serie II. Conjunto de Datos Vectoriales Edafológicos, Serie II (Continuo Nacional).

Kaushik A., Kansal A., Santosh, Meena, Kumari. 2009. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India assessment by metal enrichment factor of the sediments. Science Direct Journal of Hazardous Material 164: 265-270.

Leal Acosta M. L. 2008. Caracterización geoquímica de los sedimentos del sistema lagunar Ohuirá-Topolobampo-Santa María. CIIDIR-SIN, IPN. 80: 7236.

Lozano S., Borrego J., López G., Carro B. 2005. Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los sedimentos estuarios de la Costa de Huelva, España.

Luque C.J. 1996. Tipificación, cartografía y contenido en metales pesados de comunidades vegetales de las Marismas del Odiel. Dinámica poblacional del género *Spergularia*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Luque C.J., Castellanos E.M., Castillo J.M., González M., González V. y Figueroa M. E. 2008. Distribución de metales pesados en sedimentos de las marismas del Odiel (Huelva, SO, España). Cuaternario y geomorfología 12, 77-85.

Magyar, Michael J. 2008. Mineral Commodity Summaries 2008: Vanadium. United States Geological Survey. Consultado en línea: 11/08/2012 de <http://minerals.usgs.gov/>

Manahan Stanley E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. Reverté Ediciones, S.A. de C.V. y Universidad Autónoma de México. España 1ª Edición.

McCurry J. 2006. Japan remembers Minamata. *The Lancet* 367. 99-100. Periodo de consulta: Febrero 2012. Descargado de: <http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736%2806%2967944-0/fulltext>

Mejía S. J., González M., Ilizaliturri H. 2010. Exposure to persistent organic pollutants (POPs) and genotoxic effects in fish and giant toads of Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico. *Abstracts / Toxicology Letters* P103-022. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, INE, México, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Guanajuato, México.

Mendoza Cantú A., Cram Heydrich S. 2010. Atlas regional de impactos derivados de las actividades petroleras en Coatzacoalcos, Veracruz. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, Instituto de Geografía. UNAM. 1ª Edición 2010. México D.F.

Morales De la Garza E., Ortiz Zamora, Carranza Edwards. 1998. Estudio Sedimentológico ambiental de Sedimentos del río Coatzacoalcos, Veracruz, México. Instituto Nacional de Geoquímica, A. C., *Actas INAGEQ* Vol.4, No.1, 33-41.

Murray K.S., Cauvet D., Lybeer M. 1999. Particle size and chemical control of heavy metal in bed sediment from the Rogue River, southeast Michigan. *Environ. Sci, Technol.* 33. 987-992

NMX-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra

NMX-AA-044-SCFI-2001; Análisis de aguas - determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-051-SCFI-2001; Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal.

NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.

NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

NOM-117-SSA1-1994; Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.

NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2002. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

Nowack, Bernd. 2002. *Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents.* *Environmental Science and Technology*, 36, 4009-4016.

National Research Council (NRC). 1994 *Recommended dietary allowances.* 10th ed. Washington, DC: National Academy of Sciences pp. 241-243.

OMS, Organización Mundial de la Salud. 2004. Valores de referencia de sustancias químicas cuya presencia en el agua bebida es significativa para la salud. Guías para la calidad del agua potable. Recomendaciones. 3ª ed., vol. 1. Ginebra.

Ortiz Zamora G. V., 2000. Análisis de Contaminación en Sedimentos y Bentos en el Bajo río Coatzacoalcos, Veracruz. Tesis de Maestría. UNAM. Facultad de Ciencias. México, D.F.

Padilla, R. M. T. 1989. Determinación de los niveles de hidrocarburos en sedimentos recientes del río Calzadas, en la región del bajo río Coatzacoalcos, Veracruz, México. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias; UNAM.

Pearson, C. D., Green J. B. 1993. Vanadium and nickel complexes in petroleum resid acid, base, and neutral fractions. Energy Fuels 7 pp 338

PerkinElmer Inc. 1996. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. Copyright © The PerkinElmer Inc. Standard Conditions and Characteristic. pp. 53 – 126.

PEMEX (Petróleos Mexicanos). Anuario Estadístico 2011; Descargado de: <http://www.ri.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=134&catID=12202> Periodo de consulta: Enero 2012.

PEMEX (Petróleos Mexicanos).. Informe de Responsabilidad Social 2009; Apéndice Estadístico: Descargas contaminantes al agua; cantidad estimada en toneladas.

PEMEX. Informe de Responsabilidad Social 2010; Apéndice Estadístico. Fugas y derrames de hidrocarburos. Descargado de: <http://www.pemex.com/informes/descargables/index.html>

Pyle DM y Mather TA. 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. Atmospheric Environment 37. 5115-5124.

Quiroz Jiménez J. D., 2012. Variabilidad climática de los últimos 80 KA CAL AP en el norte de México con *PROXIES* geoquímicos en sedimentos lacustres. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra (Geoquímica), Universidad Nacional Autónoma de México.

Rodríguez-Salazar M.T.J., 2001. Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica). Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Rodríguez-Salazar M.T.J., 2007. Geoquímica de metales pesados en suelos superficiales. Unidad Teórica-B. Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geofísica. UNAM.

Rosales Hoz L., Cundy A. Bahena Manjarrez J. 2003. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. Estuarine, Coastal and Shelf Science 58:117–126.

Rosales Hoz, Carranza Edwards y S. P. 1994. Heavy metals in rocks and stream sediments from the Northwestern part of Baja California Mexico. Rev. Int. Cont. Ambient. 10(2): 77-82.

Rufo Lourdes, Rodríguez N., De la Fuente. 2007. Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River. Huelva, España. Science of the Total Environment. Vol. 378. 223-227.

Sanz L. H. 2012. Heavy metal sediments. Environmental Science, Engineering and Technology. Nova Science Publishers, Inc. New York, USA.

SEMARNAT. 2009. Reglamento de la Ley General del Equilibrio y Protección al Ambiente en materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 3 de Junio del 2004.

Seoáñez Calvo M. 1998. Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión. Colección Ingeniería del Medio Ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid España. 352 pp.

Serrano Balderas E. C. 2008. Evaluación de la contaminación por metales en sedimentos y agua del río Taxco. Tesis de Licenciatura en Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Skoog D. A., West D., Holler F., Crouch S. 2006. Química Analítica. 7ª Edición McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. de C.V. México.

Toledo A., Vázquez A., Herzig, Páez. 1989. La Contaminación en la región del río Coatzacoalcos. CECODES, Instituto de Ciencias del Mar y Luminología, UNAM, Facultad de Biología, UV, Lab. de Oceanografía UAM, Instituto de Botánica, UdeG, Laboratorio de Química Atmosférica y estudios del Agua del CCA, UNAM. Ciencia y Desarrollo. Vol. XV, no. 86

US-EPA. 1998. Toxicological review of hexavalent chromium. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Consultado en línea de: <http://www.epa.gov/iris/subst/0141.htm>.

US-EPA. 1998. Toxicological review of mercurio. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Consultado en línea de: <http://www.epa.gov/espanol/mercurio/index.html>.

US-EPA. 2012. Integrated Risk Information System (IRIS). Efectos del consumo de agua potable contaminada con compuestos ajenos al medio de obtención. Consultado en línea el 18/09/2012 de: http://www.epa.gov/acidrain/spanish/effects/surface_water.html.

US-EPA. 1996. METHOD 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Wastes - Hazardous Waste - Test Methods.

Vandecasteele C., Block C.B. 1993. Modern methods for trace element determination. John Wiley & Sons. Chichester. England.

Vasconcelos F.M., Ciminelli V.S.T., Oliveira, R.P.E., Silva, R.J. 2004. Determinação da especiação química e potencial de mobilidade do arsênio em sítios de mineração. Geochimica Brasiliensis, 18: 115-120.

Vázquez Botello A. 1995. El problema Crucial: La Contaminación. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos Centro de Ecodesarrollo. Vol 1. México, D. F. 180 pp.

Volke S. T., Velasco T. J., De la Rosa P. D. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. SEMARNAT. INE. 144 pp.

Vullo D. 2003. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del ambiente. Revista Química Viva Vol. 2, número 3. ISSN 1666-7948. J.M. Gutiérrez 1150, B1613GSX, Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires.

Woolfson .M. 1997. An introduction to X-ray crystallography. 2nd Ed. Cambridge: university press.

Zhang J., Li X. 1987. Chromium pollution of soil and water in Jinzhou China. Prevent Med. 21. 262-264.

GLOSARIO

ABSORTIVIDAD.-Constante de proporcionalidad en la expresión de la ley de Beer.

ABSORTIVIDAD MOLAR.-Constante de proporcionalidad en la expresión de la ley de Beer, característica de la especie absorbente en el punto máximo de absorción.

ADSORCIÓN.-Proceso en el que una sustancia experimenta una unión física con la superficie de un sólido.

ANALITO.-En química analítica un analito es el componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra, especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer. El analito es una especie química que puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química.

ANTROPÓSFERA.-Compuesto por la palabra *antropo*, que proviene del griego (*anthropos*) y que significa “hombre o humano”, y la palabra esfera, que hace referencia al planeta Tierra. Por tanto, la antropósfera es la parte de la esfera terrestre donde se desarrolla la vida del hombre, e involucra a todas las actividades y los satisfactores que la especie humana fabrica y desarrolla.

ATENUACIÓN.-En espectrometría, significa disminución en la energía

CANCERÍGENO.-Que *puede* provocar cáncer.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).-Mide la capacidad de un sólido, como los sedimentos, para sorber cationes; varía con el pH y con la concentración de sales.

CARCINÓGENO.-Dicho de una sustancia o de un agente: que *produce* cáncer.

CUENCA HIDROGRÁFICA.-Es un territorio drenado por un único sistema de drenaje natural, es decir, que drena sus aguas al mar a través de un único río, o que vierte sus aguas a un único lago endorreico; tomando en cuenta las aguas subterráneas.

DRAGADO.-Acción y efecto de ahondar y limpiar con draga los puertos, los ríos, etc.

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.-Método analítico basado en la absorción de luz que experimenta una mezcla gaseosa de átomos que se forman en una llama, horno o en una celda de vapor frío.

ESTADO DE CATIONES INTERCAMBIABLES (ECI).-Se refiere a la cantidad de iones específicos unida a una cantidad dada de sedimento.

EXACTITUD.- Es la concordancia entre el valor obtenido de un ensayo analítico y el valor teórico.

INTEMPERIZACIÓN.-Referente a cambios ambientales (temperatura, luz, viento etc.) a los que la roca sólida se encuentra expuesta en la superficie terrestre, experimentando erosión y degradación.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL INSTRUMENTO.-Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL INSTRUMENTO.-Concentración mínima del analito en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM).-Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM).-Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE (LMP).-Valor o intervalo expresado en unidades de concentración, cantidad de materia o unidades específicas, asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales. Estos valores están consignados en los criterios ecológicos para uso o aprovechamiento del agua.

METALES TOTALES.-Es la suma de las concentración de metales en ambas fracciones de una muestra, disueltos y suspendidos. Estos pueden ser determinados en una muestra sin filtrar que previamente ha sido digerida vigorosamente con ácido para solubilizar completamente a los metales a determinar. Los metales totales incluyen las combinaciones de carácter orgánico e inorgánico, tanto disueltos como en partículas.

GRAVEDAD ESPECÍFICA.-Se define como el cociente de la densidad de una sustancia dada, a la densidad de agua, cuando ambos están en la misma temperatura, es por lo tanto una cantidad sin dimensiones.

PRECISIÓN.- La precisión es la medida de que tan cerca se encuentran los valores de múltiples análisis para una muestra en particular.

pH.- Logaritmo negativo de la actividad de iones hidrógeno de una solución.

ppm, PARTES POR MILLÓN.-Forma conveniente de expresar la concentración de una especie de soluto que se encuentra en cantidades de trazas. Para soluciones acuosas diluidas, ppm es sinónimo de mg de soluto/L de solución ó mg/Kg.

RESIDUOS PELIGROSOS.-Son aquellos que poseen alguna de las características de reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, corrosión, o que contienen agentes infecciosos que les confieran peligrosidad, así como envases, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio de conformidad con lo que se establece en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos.

SEDIMENTO.-Material originado por la destrucción de las rocas preexistentes, susceptible de ser transportado y depositado. Estos depósitos pueden ser fluviales, marinos, glaciares, lacustres, volcánicos, etc.

SUBCUENCA.-Cuenca correspondiente a un río secundario que desagua en el río principal; la CONAGUA subdivide el territorio nacional en 28 subcuencas.

SORCIÓN.-Ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados.

SUELO.-Es un cuerpo natural, no consolidado, de origen natural, compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos, gases y organismos, que incluye aquel alterado por actividades antropogénicas; se caracteriza por tener horizontes o capas diferenciales, resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias y transformaciones de energía y materia a través del tiempo, y cuyo espesor puede ir desde la superficie terrestre hasta varios metros de profundidad.

APÉNDICE A

Caracterización muestras líquidas.

Se recolectaron y analizaron tres muestras líquidas compuestas: M_L-1 , M_L-6 Y M_L-14 . Las cuales se caracterizaron con los parámetros: demanda química de oxígeno (DQO) y compuestos fenólicos totales. Los resultados son expresados en la Tabla A1:

Tabla A1 Resultados Compuestos Fenólicos Totales y DQO.

Muestra	ABS	Conc. Fenol ^a (mg/l)	DQO (mgO ₂ /L) ^b
M_L-1	0.1356	0.7408	0.104
M_L-6	0.1305	0.7107	0.170
M_L-14	0.1524	0.8396	0.282

^aSe determinó según, NMX-AA-050-SCFI-2001, utilizando un espectrofotómetro (Varian-Cary 50) a 507nm con una curva de calibración de 0 a 5 mg/l.

^bSe determinó acorde a la NMX-AA-030-SCFI-2000.

Datos Preliminares para Al, Fe, Hg y Mn total.

Tabla A1.2 Datos preliminares de concentración de metales totales en muestras.

Muestra	Al (%)	Fe (%)	Hg (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
Cz1	8.1	13.96	0.51	1.432
Cz3	9.3	11.71	0.58	2.241
Cz4	12.1	18.62	0.76	2.350
Cz5	7.7	15.83	0.48	6.125
Cz6	5.6	12.11	0.35	2.025
Cz7	7.9	15.25	0.50	2.025
Cz8	6.6	5.32	0.41	4.739
Cz9	3.2	10.35	0.20	4.950
Cz10	12.9	5.83	0.80	5.104
Cz11	3.3	20.88	0.21	1.125
Cz12	5.8	4.24	0.36	6.575
Cz13	2.7	13.21	0.17	6.575
Cz14	6.1	4.88	0.38	8.809
CzL 1	3.7	6.02	0.23	0.075

Muestra	Al (%)	Fe (%)	Hg (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
CzL3	NM ^a	NM	NM	0.764
CzL4	NM	NM	NM	1.300
CzL5	NM	NM	NM	0.200
CzL6	2.5	5.87	0.16	0.450
CzL7	NM	NM	NM	1.525
CzL8	NM	NM	NM	0.738
CzL9	NM	NM	NM	1.603
CzL10	NM	NM	NM	1.385
CzL11	NM	NM	NM	0.443
CzL12	NM	NM	NM	1.480
CzL13	NM	NM	NM	0.451
CzL14	1.97	5.81	0.12	0.928

^a NM.- No Medido

APÉNDICE B

Curvas de Calibración y datos instrumentales.

Datos instrumentales y curvas de calibración utilizadas en la medición de concentraciones totales, en los equipos: PerkinElmer AAnalyst™ 700 y GBC AAvanta Σ932/933.

Elemento: **Cr (cromo)**

Equipo utilizado: PerkinElmer AAnalyst™ 700

Método: FAAS

Longitud de onda: 357.9 nm.

Ancho del slit: 0.7 nm.

Ruido relativo: 1

Concentración característica: 0.078 mg/L.

Comprobación de sensibilidad: 4 mg/L.

Combustible/oxidante: C₂H₂ – aire.

Flujo de oxidante: 17.0 L/min.

Flujo combustible: 2.5 L/min.

Datos obtenidos con un nebulizador estándar y “*flow spoiler*”.

Tabla B1. Resultados de curva de calibración para Cr total.

Estándar Cr	Concentración (mg/L)	Señal medida (Abs)	Conc. Calculada (mg/L)
1	0.03	0.0003	0.011
2	0.06	0.0016	0.07
3	0.12	0.0025	0.122
4	0.25	0.0046	0.298
5	0.6	0.0057	0.44

Coefficiente de correlación: 0.99703

Pendiente: 0.02553.

Elemento: **Cu (cobre)**

Equipo utilizado: PerkinElmer AAnalyst™ 700

Método de prueba: FAAS

Longitud de onda: 324.8 nm.

Ancho del slit: 0.7 nm.

Ruido relativo: 1

Concentración característica: 0.077 mg/L.

Comprobación de sensibilidad: 4 mg/L.

Combustible/oxidante: C₂H₂ – aire.

Flujo de oxidante: 17.0 L/min.

Flujo combustible: 2.0 L/min.

Datos obtenidos con un nebulizador estándar y *flow spoiler*.

Tabla B2. Resultados de curva de calibración para Cu total.

Estándar Cu	Concentración (mg/L)	Señal medida (Abs)	Conc. Calculada (mg/L)
1	0.5	0.0609	0.501
2	0.75	0.079	0.769
3	1	0.0937	0.996
4	1.25	0.1058	1.213
5	2	0.1467	2.025

Coeficiente de correlación: 0.999207.

Pendiente: 0.02725.

Elemento: Ni (níquel)

Equipo utilizado: GBC AAvanta Σ932/933.

Método de prueba: GFAAS.

Longitud de onda: 232.0 nm.

Ancho del slit: 0.2 nm. Ruido relativo: 1

Concentración característica: 0.14 mg/L.

Comprobación de sensibilidad: 7 mg/L.

Combustible/oxidante: C₂H₂ – aire.

Flujo de oxidante: 17.0 L/min.

Flujo combustible: 2.0 L/min.

Programa del Horno:

Etapa	Temp (°C)	Tiempo de Incremento	Tiempo de Espera	Tipo de Gas
1	Inyección de muestra			
2	90	2	2	Inerte
3	120	25	10	Inerte I
4	900	15	15	Auxiliar
5	900	1	1.5	Ninguno
6	2400	1.5	1.5	Ninguno
7	2500	1	1	Inerte

Tabla B4. Resultados de curva de calibración para Ni total.

Estándar Ni	Concentración (µg/L)	Señal medida (Abs)	% RSD
1	5	0.0501	2.2
2	7	0.0665	11.38
3	10	0.0982	6.17
4	15	0.1395	1.09
5	20	0.1888	4.02

Coeficiente de correlación: 0.997.

Elemento: **Pb (plomo)**

Equipo utilizado: GBC AAvanta Σ932/933.

Método de prueba: GFAAS.

Longitud de onda: 217.0 nm.

Ancho del slit: 0.7 nm. Ruido relativo: 1

Concentración característica: 0.19 mg/L.

Comprobación de sensibilidad: 9 mg/L.

Combustible/oxidante: C₂H₂ – N₂O.

Flujo de oxidante: 17.0 L/min.

Flujo combustible: 2.0 L/min.

Programa del Horno:

Etapa	Temp (°C)	Tiempo de Incremento	Tiempo de Espera	Tipo de Gas
1	Inyección de muestra			
2	90	2	2	Inerte
3	120	10	10	Inerte
4	400	20	15	Auxiliar
5	400	0.5	1.5	Ninguno
6	2000	1	1.5	Ninguno
7	2200	2	1	Inerte

Tabla B5. Resultados de curva de calibración para Pb total.

Estándar Pb	Concentración (µg/L)	Señal medida (Abs)	% RSD
1	0	0.0166	9.79
2	5	0.1968	7.94
3	7	0.2648	0.53
4	10	0.369	2.74
5	12	0.4234	0.48

Coefficiente de correlación: 0.9978.

Pendiente: 0.0327.

Elemento: V (vanadio)

Equipo utilizado: GBC AAvanta Σ932/933.

Método de prueba: GFAAS.

Longitud de onda: 318.5 nm.

Ancho del slit: 0.2 nm. Ruido relativo: 1

Concentración característica: 1.9 mg/L.

Comprobación de sensibilidad: 90 mg/L.

Combustible/oxidante: C₂H₂ – N₂O.

Flujo de oxidante: 16.0 L/min.

Flujo combustible: 7.8 L/min.

Programa del Horno:

Etapa	Temp (°C)	Tiempo de Incremento	Tiempo de Espera	Tipo de Gas
1	Inyección de muestra			
2	90	2	2	Inerte
3	120	25	10	Inerte
4	1200	15	15	Auxiliar
5	1200	1	1	Ninguno
6	2700	1	1	Ninguno
7	2800	1	1	Inerte

Tabla B6. Resultados de curva de calibración para V total.

Estándar V	Concentración (µg/L)	Señal medida (Abs)	% RSD
1	20	0.0727	14.55
2	30	0.1089	11.1
3	40	0.1537	3.31
4	50	0.2003	6.95
5	80	0.3206	5.98

Coeficiente de correlación: 0.9989.

Pendiente: 0.0042.

APÉNDICE C

Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes 2010.

Año 2010

Reportes por estado:

Veracruz (corredor industrial Coatzacoalcos-Minatitlán).



Reportes por sustancia:

Metales pesados (Cr, Hg, Ni, Pb y/o sus compuestos)

Datos generales					Sustancia	Emisiones (kg/año)		
Nombre	Sector	Descripción SCIAN	Municipio	Latitud Norte / Longitud Oeste	Descripción	Aire	Agua	Suelo
ACEITES DE PALMA S.A. DE C.V.	Alimenticio y/o de consumo humano	Elaboración de aceites y grasas vegetales comestibles.	Acayuacan	18°2'46" / 96°55'5"	Cromo (compuestos)			0.266
					Mercurio (compuestos)			0.034
					Níquel (compuestos)			1.032
					Plomo (compuestos)			1.723
BACHOCO S.A DE C.V.	Otros	Matanza de aves y otros animales comestibles.	Coatzacoalcos	18°6'76" / 94°26'50"	Cromo (compuestos)		15.94	
					Mercurio (compuestos)		2.33	

	Alimenticio y/o de consumo humano	Elaboración de alimentos para animales.	Ixhuatlan del Sureste	18°2'45" / 94°20'42"	Níquel (compuestos)		38.825	
					Plomo (compuestos)		61.65	
CEMENTOS APASCO S.A. DE C.V.	Cemento y Cal	Fabricación de cemento y productos a base de cemento en plantas integradas.	Ixtaczoquitlan	18°51'25" / 97°2'29"	Cromo (compuestos)			0.004
					Mercurio	1.9		
					Mercurio (compuestos)			0.001
					Níquel (compuestos)			0.034
					Plomo (compuestos)		0.071	
COMUNICACIONES Y ELECTRONICA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.	Tratamiento de residuos peligrosos	Manejo de residuos peligrosos y servicios de remediación a zonas dañadas por materiales o residuos peligrosos.	Coatzacoalcos	18°1'26" / 94°35'23"	Cromo (compuestos)		1.393	
					Mercurio (compuestos)		0.028	
					Níquel (compuestos)		37.51	
					Plomo (compuestos)		1.672	
CLARIANT MÉXICO S.A. de C.V.	Química	Fabricación de otros productos químicos.	Coatzacoalcos	18°7'24" / 94°22'21"	Cromo (compuestos)			0.003
					Mercurio (compuestos)			0.00079944
					Níquel (compuestos)			0.008
					Plomo (compuestos)			0.008
CRYOINFRA S.A. DE C.V.	Química	Fabricación de gases industriales.	Minatitlán	18°0'75" / 94°33'86"	Cromo (compuestos)		0.043	
					Mercurio (compuestos)		0.00043	
					Níquel (compuestos)		0.043	

					Plomo (compuestos)		0.087	
ECOLTEC S.A DE C.V.	Tratamiento de residuos peligrosos	Manejo de residuos peligrosos y servicios de remediación a zonas dañadas por materiales o residuos peligrosos.	Ixtaczoquitlan	18°52'2"/97°2'25"	Cromo (compuestos)		0.19	
					Mercurio (compuestos)		0.006	
					Níquel (compuestos)		0.147	
					Plomo (compuestos)		0.304	
FEFERMEX S.A. DE C.V.	Química	Fabricación de otros productos químicos.	Cosoleacaque	18°1'25"/94°35'30"	Cromo (compuestos)		1.097	
					Mercurio (compuestos)		0.011	
					Níquel (compuestos)		1.097	
					Plomo (compuestos)		2.195	
FLETES HESA, S.A. DE C.V.	Otros	Otro autotransporte foráneo de carga general.	Ixtaczoquitlan	18°52'9"/97°3'5"	Cromo (compuestos)		0.166	
					Mercurio (compuestos)		0.00079	
					Níquel (compuestos)		0.155	
					Plomo (compuestos)		0.173	
FIDEICOMISO DEL SISTEMA DE AGUAS RESIDUALES DEL ALTO RIO BLANCO	Otros	Captación, tratamiento y suministro de agua realizados por el sector público.	Ixtaczoquitlan	18°53'0"/97°4'15"	Cromo (compuestos)		1845.91	
					Mercurio (compuestos)		4.102	
					Níquel (compuestos)		5332.61	
					Plomo (compuestos)		4102.01	

GRUPO CELANESE S. DE R.L. de C.V. Complejo Cangrejera	Petróleo y petroquímica	Fabricación de petroquímicos básicos del gas natural y del petróleo refinado.	Coatzacoalcos	18°4'8" / 94°22'0"	Níquel (compuestos)		21.503	
INDUSTRIA QUIMICA DEL ISTMO S.A DE C.V.	Química	Fabricación de gases industriales.	Coatzacoalcos	18°6'20" / 94°23'26"	Cromo (compuestos)		1.645	0.000001
					Mercurio	44.73		0.00000001
					Mercurio (compuestos)		0.031	0.000002
					Níquel (compuestos)		3.149	0.0000005
INNOPHOS FOSFATADOS DE MEXICO S. DE R.L. DE C.V.	Química	Fabricación de otros productos químicos.	Coatzacoalcos	18°7'39" / 94°23'46"	Cromo (compuestos)		7753.2	5.041
					Níquel (compuestos)		2043.47	
					Plomo (compuestos)		1117.57	
LUPEROX INICIADORES S.A. DE C.V.	Química	Fabricación de otros productos químicos básicos orgánicos.	Ixhuatlan del Sureste	18°2'23" / 94°20'31"	Cromo (compuestos)		0.05	
					Mercurio (compuestos)		0.012	
					Níquel (compuestos)		0.57	
					Plomo (compuestos)		1.2	
MEXICHEM DERIVADOS, S.A. DE C.V. PLANTA COATZACOALCOS	Química	Fabricación de otros productos químicos básicos inorgánicos.	Coatzacoalcos	18°6'46" / 94°24'1"	Níquel (compuestos)		3656.12	

PEMEX COMPLEJO PETROQUIMICO PAJARITOS	Petróleo y petroquímica	Fabricación de petroquímicos básicos del gas natural y del petróleo refinado.	Coatzacoalcos	18°6'5"/ 94°22'45"	Cromo (compuestos)	1.8	221.82	0.013
					Mercurio	0.11		0.012
					Níquel (compuestos)	2.79	224.92	0.00000725
					Plomo (compuestos)		485.022	
PEMEX COMPLEJO PETROQUIMICO COSOLEACAQUE	Petróleo y petroquímica	Transporte por ductos de otros productos, excepto de productos refinados del petróleo.	Cosoleacaque	18°0'17"/ 94°33'51"	Cromo (compuestos)		32.39	
					Mercurio (compuestos)		0.494	0.007
					Níquel (compuestos)		29.68	
					Plomo (compuestos)		29.898	
PEMEX GAS Y PETROQUIMICA BÁSICA C.P.G. ÁREA COATZACOALCOS SECTOR T.R.P.	Petróleo y petroquímica	Transporte por ductos de productos refinados del petróleo.	Coatzacoalcos	18°6'32"/ 94°24'5"	Cromo (compuestos)		0.00062	
					Mercurio (compuestos)		1.3E-05	
					Níquel (compuestos)		0.00062	
					Plomo (compuestos)		0.00062	
PEMEX GAS Y PETROQUIMICA BASICA C.P.G. AREA COATZACOALCOS SECTOR T.M.A.D.A.	Petróleo y petroquímica	Transporte por ductos de productos refinados del petróleo. 0 0	Coatzacoalcos	18°6'32"/ 94°24'5"	Cromo (compuestos)		0.00017	
					Mercurio (compuestos)		3.3E-06	
					Níquel (compuestos)		0.00017	
					Plomo (compuestos)		0.00017	
PEMEX REFINACIÓN REFINERIA GENERAL LÁZARO CÁRDENAS	Petróleo y petroquímica	Refinación de petróleo.	Minatitlán	17°58'0" / 94°31'0"	Cromo (compuestos)	7.635	0.786	0.006
					Mercurio	1.021		
					Mercurio (compuestos)		0.175	0.000701

					Níquel (compuestos)	763.52	1.247	
					Plomo (compuestos)	13.644	2	
PEMEX REFINACION TERMINAL DE ALMACENAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN MINATITLAN	Petróleo y petroquímica	Transporte de petróleo crudo por ductos.	Minatitlán	17°59'1" / 94°32'24"	Níquel (compuestos)			0.015
					Plomo (compuestos)			0.184
PEMEX REFINACION TERMINAL MARITIMA PAJARITOS	Petróleo y petroquímica	Transporte de petróleo crudo por ductos.	Coatzacoalcos	18°7'45" / 94°24'30"	Cromo (compuestos)		3	
					Mercurio (compuestos)		0.0002	0.000593
					Níquel (compuestos)		53	
					Plomo (compuestos)		5	
PRAXAIR MEXICO S. DE R.L. DE C.V. PLANTA MINATITLAN	Química	Fabricación de gases industriales.	Minatitlán	17°59'58" 94°33'30"	Mercurio (compuestos)		1.2E-05	
					Níquel (compuestos)		0.001	
					Plomo (compuestos)		0.00021	
SALES DEL ISTMO, S.A. de C.V.	Metalúrgica (incluye la siderúrgica)	Minería de sal.	Coatzacoalcos	18°6'21" / 94°23'25"	Cromo (compuestos)		10.766	0.004
					Níquel (compuestos)		216.54	
SOLUCIONES QUIMICAS PARA EL CAMPO Y LA INDUSTRIA, S.A DE C.V.	Química	Fabricación de fertilizantes.	Minatitlán	18°0'4" 94°34'5"	Cromo (compuestos)		0.012	
					Mercurio (compuestos)		0.004	
					Níquel (compuestos)		0.031	
					Plomo (compuestos)		0.031	
TALLERES Y ACEROS, S.A. DE C.V.	Metalúrgica (incluye la	Complejos siderúrgicos.	Ixtaczoquitlan	18°52'10" 97°2'30"	Cromo (compuestos)		0.127	

	siderúrgica)				Mercurio (compuestos)		0.0006	
					Níquel (compuestos)		0.118	0.004
					Plomo (compuestos)		0.121	0.004
TEREFTALATOS MEXICANOS, S.A. DE C.V.	Química	Fabricación de otros productos químicos.	Cosoleacaque	18°1'56" / 94°35'43"	Níquel (compuestos)		14.6	
TOTAL (Kg/año)						837.15	27384.18	8.2101

Consultado en línea de: <http://app1.semarnat.gob.mx/retc/index.html>. Abreviado para la zona de estudio, corredor Industrial Coatzacoalcos- Minatitlán Veracruz.

APÉNDICE D

Significado del coeficiente de correlación de Pearson

El coeficiente de correlación lineal de Pearson es un índice que evalúa el grado de relación lineal entre dos variables cuantitativas.

La significación de este coeficiente se estudia mediante una prueba F basada en la ley de Snodcor. A partir de esta prueba se ha construido la *Tabla H* que permite hallar directamente tanto la significación del coeficiente de correlación simple como la del coeficiente de correlación parcial.

La *Tabla H* proporciona, para diferentes valores de concentración, los valores críticos $r(v, \alpha)$ para efectuar la prueba *bilateral* de significación de estos coeficientes, en función de sus grados de libertad.

El número de grados de libertad de estos coeficientes vale:

$$v = n - L$$

Siendo n el tamaño de la muestra y L el número de variables que intervienen.

Si la muestra tiene menos de 30 casos, para estudiar con esta tabla la significación del coeficiente de correlación es necesario que las variables se distribuyan según una ley normal.

Ejemplo: El coeficiente de correlación entre las variables u y v (que se distribuyen según leyes normales) calculado en una muestra de 20 casos, vale:

$$r_{uv} = -0.69$$

Es significativo al 1 por mil por ser, en valor absoluto, superior a $r(18, 0.001) = 0.679$.

Ejemplo: El coeficiente de correlación entre las variables u y v manteniendo constantes las variables x , y y z , calculando una muestra de 20 casos, vale:

$$r_{uv, xyz} = -0.49$$

Es significativo al 5% por estar comprendido entre $r(15, 0.05) = 0.482$ y $r(15, 0.02) = 0.558$.

Tabla H que permite hallar directamente el coeficiente de correlación simple el coeficiente de correlación parcial.

α v	0.10	0.05	0.02	0.01	0.002	0.001
1	0.988	0.997	1.000	1.000	1.000	1.000
2	0.900	0.950	0.980	0.990	0.998	0.999
3	0.805	0.878	0.934	0.959	0.986	0.991
4	0.729	0.811	0.882	0.917	0.963	0.974
5	0.669	0.755	0.833	0.875	0.935	0.951
6	0.621	0.707	0.789	0.834	0.905	0.925
7	0.582	0.666	0.750	0.798	0.875	0.898
8	0.549	0.632	0.715	0.765	0.847	0.872
9	0.521	0.602	0.685	0.735	0.820	0.847
10	0.497	0.576	0.658	0.708	0.795	0.823
11	0.476	0.553	0.634	0.684	0.772	0.801
12	0.457	0.532	0.612	0.661	0.750	0.780
13	0.441	0.514	0.592	0.641	0.730	0.760
14	0.426	0.497	0.574	0.623	0.711	0.742
15	0.412	0.482	0.558	0.606	0.694	0.725
16	0.400	0.468	0.542	0.590	0.678	0.708
17	0.389	0.456	0.529	0.575	0.662	0.693
18	0.378	0.444	0.515	0.561	0.648	0.679
19	0.369	0.433	0.503	0.549	0.635	0.665
20	0.360	0.423	0.492	0.537	0.622	0.652
21	0.352	0.413	0.482	0.526	0.610	0.640
22	0.344	0.404	0.472	0.515	0.599	0.629
23	0.337	0.396	0.462	0.505	0.588	0.618
24	0.330	0.388	0.453	0.496	0.578	0.607
25	0.323	0.381	0.445	0.487	0.568	0.597
26	0.317	0.374	0.437	0.479	0.559	0.588
27	0.311	0.367	0.430	0.471	0.550	0.579
28	0.306	0.361	0.423	0.463	0.541	0.570
29	0.301	0.355	0.416	0.456	0.533	0.562
30	0.296	0.349	0.409	0.449	0.526	0.554
35	0.275	0.325	0.381	0.418	0.492	0.519
40	0.257	0.304	0.358	0.393	0.463	0.490
45	0.243	0.288	0.338	0.372	0.439	0.465
50	0.231	0.273	0.322	0.354	0.419	0.443
60	0.211	0.250	0.295	0.325	0.385	0.408
70	0.195	0.232	0.274	0.302	0.358	0.380
80	0.183	0.217	0.257	0.283	0.336	0.357
90	0.173	0.205	0.242	0.267	0.318	0.338
100	0.164	0.195	0.230	0.254	0.303	0.321
120	0.150	0.178	0.210	0.232	0.277	0.294
150	0.134	0.159	0.189	0.208	0.249	0.264
200	0.116	0.138	0.164	0.181	0.216	0.230
300	0.095	0.113	0.134	0.148	0.177	0.188
500	0.074	0.088	0.104	0.115	0.138	0.146
1000	0.052	0.062	0.073	0.081	0.098	0.104