

Caracterización química y de fases de los sedimentos del río “Martín Pérez”

Félix C. Domínguez, Joelis Rodríguez,* Cristina Díaz y Ramón Pomés.**

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Ciudad de La Habana, Código Postal 10400. *Centro de Investigaciones Minero-Metalúrgicas, Carretera de Varona, km 1½, No. 12028, Capdevila, Boyeros, Ciudad de La Habana. **Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 20 de diciembre del 2000. Aceptado: 6 de septiembre del 2001.

Palabras clave: Espectrometría de Absorción Atómica, Difracción de Rayos-x, extracción secuencial, sedimentos de río.

Key words: Atomic Absorption Spectrometry, X-Ray Diffraction, sequential extraction, river sediments.

RESUMEN. El río “Martín Pérez” es uno de los tres ríos que vierten sus aguas a la Bahía de La Habana. Se seleccionaron cuatro puntos de muestreo, uno en la Ensenada de Guasabacoa y los otros tres aguas arriba (correspondiendo a una zona cercana a la desembocadura, uno cercano al nacimiento del río y un punto intermedio). Las muestras de sedimentos se mantuvieron congeladas hasta su liofilización. Después se tamizaron y se recolectó la fracción menor de 63 µm para las determinaciones. En las muestras se determinó el contenido total de materia orgánica, CaCO_3 , y humedad. Además, aquellas se sometieron a un proceso de extracción secuencial en tres etapas, siguiendo el procedimiento recomendado por el Buró Comunitario de Referencia, determinándose en los extractos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por Espectrometría de Absorción Atómica. Con vistas a analizar la estructura de los sedimentos, tanto antes de ser sometidos al procedimiento de extracción secuencial como después de cada paso de la extracción, se analizaron por Difracción de Rayos X para conocer el contenido de las fases presentes y relacionarlas con los contenidos de los metales determinados en cada extracto. Se encontraron correlaciones significativas entre algunas de las variables estudiadas. Entre las fases mineralógicas predominantes están la calcita, el cuarzo y la montmorillonita, a las que se asocia la mayor parte de los metales estudiados. Estos resultados permiten por vez primera, disponer de información acerca de la composición estructural y elemental de los sedimentos del río estudiado, lo que posibilita un mayor conocimiento acerca de la contaminación inorgánica de esta fuente fluvial.

ABSTRACT. The Martín Pérez river is one of the three rivers that run into the Bay of Havana. Four sampling points were selected, one in the Guasabacoa inlet and the others up stream (one near the mouth of the river, one near the head of the river and an intermediate point). The sediment samples were kept frozen until they were lyophilized and sieved, for the analysis the fraction of less than 63 µm was taken. In the samples the total contents of organic matter, CaCO_3 and humidity were determined. The samples were submitted to a three stage sequential extraction procedure, following the recommended one by the Community Bureau of Reference and in the extracts Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were analyzed by Atomic Absorption Spectrometry. In order to determine the sediments' phases composition and their relationships with the metal contents in extracts, X Ray Diffraction was used. The main mineralogical phases founded were calcite, quartz and montmorillonite; in them are associated the major fraction of the metals under study. The method was applied to the materials both before and after different steps of the selected sequential extraction procedure. These results enable for the first time to arrange the information regarding the structural and elemental composition of the sediments. It facilitates a greater knowledge of the inorganic pollution of this river.

INTRODUCCION

Como resultado de la atención que el estado cubano le confiere a los problemas de preservación del medio ambiente, en la década de los ochenta fue elaborado un proyecto de trabajo en coordinación con diferentes organizaciones internacionales (PNUD, PNUMA, UNESCO)¹ que abarcó las investigaciones y los trabajos científico-técnicos necesarios para la caracterización y evaluación cuantitativa y cualitativa de las cargas contaminantes aportadas a las aguas de la Bahía de La Habana por las principales fuentes puntuales y no puntuales. El objetivo fundamental de este proyecto fue determinar el impacto ambiental causado al ecosistema de la bahía y a las aguas adyacentes, e implantar a su vez, las medidas técnico-organizativas y/o inversiones necesarias para la erradicación paulatina de esos problemas.

Actualmente se mantiene el control de las principales fuentes contaminantes, con el fin de evaluar los resultados producidos por la aplicación de diferentes medidas tendientes a la disminución del impacto de estas fuentes sobre el ecosistema.²

El Río “Martín Pérez” es uno de los tres ríos que vierten sus aguas a la Bahía de La Habana. Su cuenca tiene un área de 13,2 km² y una longitud de 7 km, desde su nacimiento en el Reparto “Delicias” (al este del Reparto “Diezmero”) hasta su desembocadura en la Ensenada de Guasabacoa y es utilizado como

cuerpo receptor de residuos domésticos a su paso por los repartos "Monterrey", "Mañana", "Vía Blanca", etcétera. Además, recibe el aporte contaminante de alrededor de 20 fuentes industriales correspondientes a diferentes empresas, las cuales en su mayoría carecen de sistemas de tratamiento de residuos o los que poseen son inadecuados. A pesar de que este río tiene una influencia importante en la carga contaminante que llega a la Bahía de La Habana, no ha sido suficientemente estudiado.

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar sedimentos seleccionados del río "Martín Pérez" desde el punto de vista de la composición química y de fases, por la información que aportan sobre la historia del ecosistema.

MATERIALES Y METODOS

Equipos

Para las determinaciones por Espectrometría de Absorción Atómica con llama se usó un equipo de simple rayo Pye Unicam, modelo SP-9, con llama aire-acetileno.

Para las determinaciones por Difracción de Rayos X se usó un difractómetro de polvos Philips PW 1710.

Para la liofilización de las muestras se utilizó un equipo Edwards, a -53°C y 3 Pa.

El tamizado se llevó a cabo con tamices de *nylon* y un equipo MLW.

El proceso de extracción se realizó por medio de una zaranda MLW.

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron Merck de calidad puro para análisis o suprapur.

Las disoluciones patrones primarios contenían 1 g/L de metal, acidificado con ácido nítrico (c). Todas las disoluciones de los reactivos y los patrones se guardaron en frascos de polietileno. Se utilizó agua bidestilada en todos los casos.

Toma de muestra

Se seleccionaron cuatro puntos de muestreo (Fig. 1). Uno en la Ensenada de Guasabacoa (punto 0) y los otros tres aguas arriba, los que correspondieron a una zona cercana a la desembocadura (punto 1), uno cercano al nacimiento del río (punto 3) y un punto intermedio (punto 2). Se tomaron muestras de sedimento superficial, las cuales se colectaron con una draga Van Veen, que ha demostrado su versatilidad y utilidad para los 10 a 20 cm supe-

riores en diferentes sedimentos.³ Las muestras colectadas se almacenaron en recipientes plásticos y se trasladaron inmediatamente al laboratorio, donde se mantuvieron congeladas hasta su liofilización. Después se tamizaron y se recolectó la fracción menor de 63 mm para las determinaciones.

Procedimiento de extracción secuencial

Las muestras se sometieron a un proceso de extracción secuencial en tres etapas siguiendo el procedimiento recomendado por el Buró Comunitario de Referencia (BCR),⁴ empleando ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y acetato de amonio como agentes extrayentes (Tabla 1). Este procedimiento se emplea para el estudio de la movilidad de los metales asociados a sedimentos y suelos y se ha utilizado con éxito en matrices diversas tales como: sedimentos de lagos,⁵ lagunas,⁶ marinos,⁷⁻⁹ lodos,¹⁰ suelos¹¹ y rellenos subterráneos contaminados.¹²

El contenido de metales en cada extracto se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica con llama. En cada caso se utilizaron las

condiciones experimentales de mayor sensibilidad obtenidas luego de la aplicación del método Simplex para optimizar la altura del quemador y el flujo de combustible. Para las condiciones restantes se siguieron las recomendaciones del fabricante.

Las determinaciones se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ISO¹³ y el BCR.⁴

Análisis por Difracción por Rayos X

Se realizó el análisis por Rayos X de las cuatro muestras antes de ser sometidas al procedimiento de extracción secuencial, así como a los residuos de cada una de ellas una vez finalizada cada etapa de extracción.

Todas las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata hasta conseguir un tamaño de partícula adecuado para este tipo de análisis.

Se utilizó radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\,83\text{ \AA}$) filtrada con Ni y se registró un intervalo angular de 4 a 60° en 2θ ; para estos registros se usó el sistema de "paso a paso" con un tamaño de paso angular de $0,05^{\circ}$ en 2θ y 3 s de tiempo de conteo en cada paso. En el caso de las muestras después del tercer paso de extracción, se

Tabla 1. Esquema de extracción secuencial "BCR".

Extracción	Extractantes	Fase extraída
Paso 1	Acido acético $0,11\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.	Intercambiable.
Paso 2	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 2.	Oxidos de Fe y Mn reducibles.
Paso 3	a) Peróxido de hidrógeno $8,8\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 2.	Materia orgánica oxidable y sulfuros.

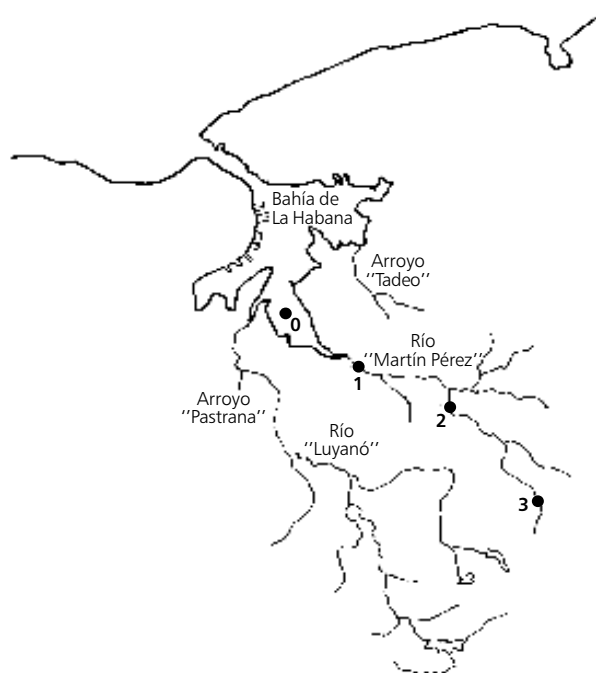


Fig. 1. Ubicación de los puntos de muestreo. Escala 1:50 000.

utilizó radiación $\text{FeK}\alpha$ ($\lambda = 1,930\ 6\ \text{\AA}$) filtrada con Mn y se registró un intervalo angular de 6 a 70° en 2θ , con un tamaño de paso angular de $0,05^\circ$ en 2θ y 3 s de tiempo de conteo. Este régimen de análisis fue el resultado de un diseño de experimento que permitió coleccionar los máximos de difracción de todas las fases presentes hasta un porcentaje en peso menor al 3% . Se introdujeron correcciones a las posiciones de todos los máximos de difracción mediante el método del patrón externo; para ello, se usó un patrón certificado de Si. La alineación del difractómetro fue chequeada con un patrón estándar externo de silicio del Instituto Nacional de Estándar y Tecnología NIST-SRM- 640b con parámetro de celda $a = 5,430\ 940\ (35)\ \text{\AA}$ (6) a 25°C , siguiendo el procedimiento descrito por Pomés.¹⁴

Análisis complementarios

En las muestras se analizó el contenido total de materia orgánica (MO) mediante la determinación de la pérdida de peso por volatilización a 550°C . Se llevó a cabo la determinación del contenido total de carbonatos (CaCO_3) mediante el método de valoración ácido-base con detección potenciométrica del punto final. Se determinó la humedad por el método de pérdida de peso a 105°C , con el objetivo de poder expresar los resultados referidos a masa seca.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por Difracción de Rayos X

Para el análisis de fase de las muestras los difractogramas fueron procesados usando el programa XSPAS¹⁵ y su identificación se realizó con la ayuda de la base de datos PDF-2 (Figuras 2 a 5).¹⁶

Muestra de sedimento del punto 0

La muestra antes de ser sometida al tratamiento de extracción secuencial estuvo compuesta por las fases siguientes: calcita (CaCO_3), halita (NaCl), cuarzo (SiO_2), montmorillonita ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y klyuchevskita $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{SO}_4)_4$. No existieron evidencias de la presencia de otras fases.

Después de aplicarse el primer tratamiento de extracción el análisis por Rayos X del residuo evidenció la presencia de cuarzo, montmorillonita y calcita, pero la presencia de calcita disminuyó en un 61% en comparación con la muestra antes del tratamiento, y no se observó la presencia de halita.

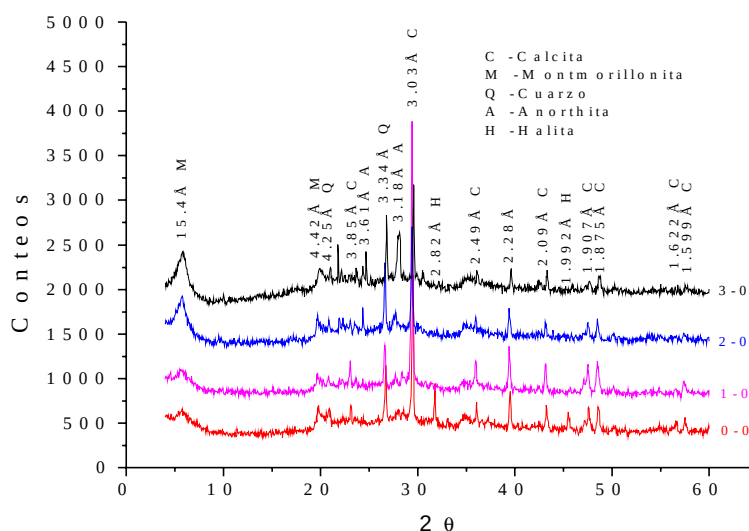


Fig. 2. Diagramas de Difracción de Rayos X antes de realizar el esquema de extracción. Cada difractograma se identifica por dos números: el primero corresponde al punto de muestreo y el segundo, al tratamiento.

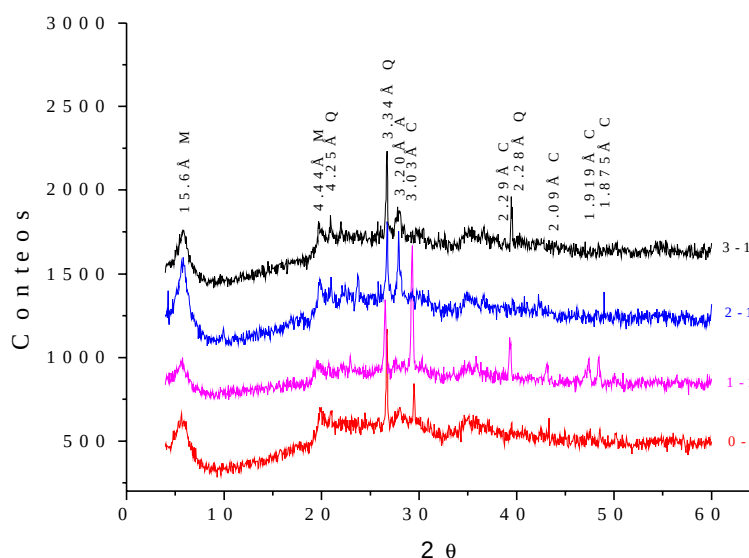


Fig. 3. Diagramas de Difracción de Rayos X después del paso 1 del esquema de extracción.

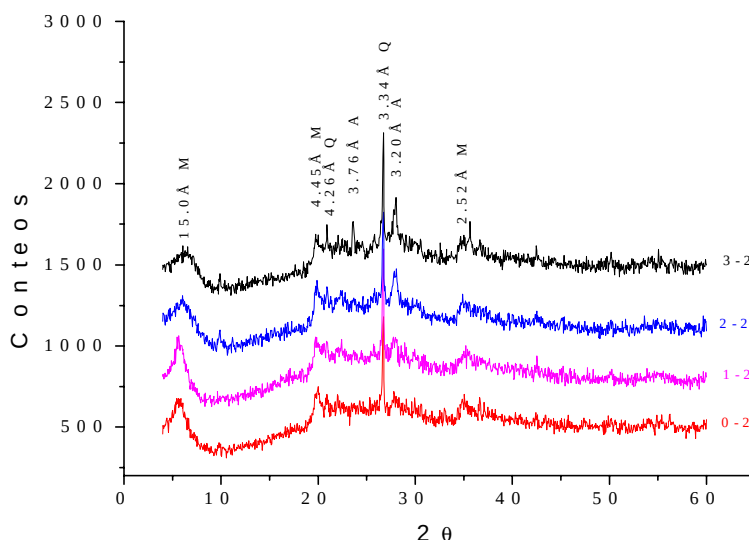


Fig. 4. Diagramas de Difracción de Rayos X después del paso 2 del esquema de extracción.

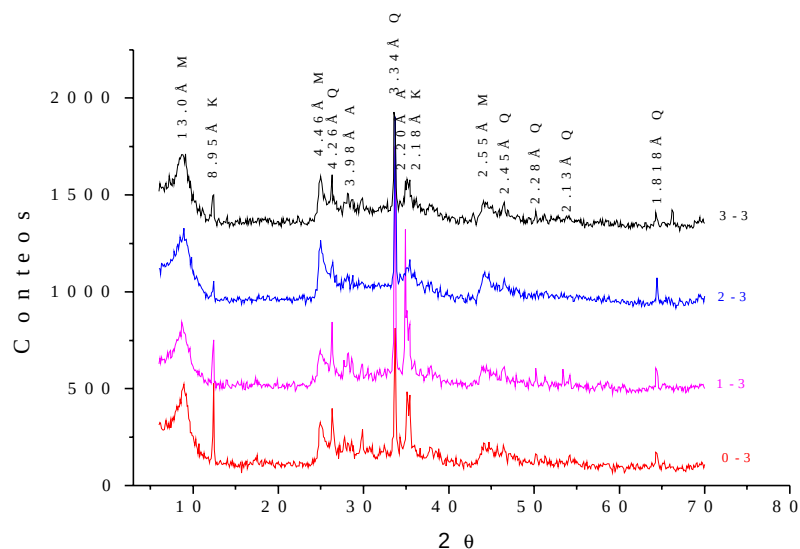


Fig. 5. Diagramas de Difracción de Rayos X después del paso 3 del esquema de extracción.

Al realizarse el segundo tratamiento extractivo se observó la presencia de cuarzo y montmorillonita. No se apreció la presencia de calcita.

Al llevarse a cabo el tercer paso de la extracción se observó mejor la presencia de los máximos de la klyuchevskita. La intensidad de esta resultó mayor en esta muestra que en las demás. El resto de las fases se mantuvieron sin alteración.

Muestra de sedimento del punto 1

La muestra estuvo compuesta por calcita, cuarzo, montmorillonita y klyuchevskita. La calcita estuvo en mayor proporción que en la muestra del punto 0, lo cual concuerda con los resultados de la tabla 2.

Al aplicarse el primer tratamiento, se observaron las mismas fases que en la muestra del punto 0 después de ese tratamiento.

Después de realizarse el segundo tratamiento, se observaron principalmente las fases cuarzo y montmorillonita.

El tercer paso del procedimiento no arrojó diferencias estructurales con respecto al paso anterior, excepto el aumento de la intensidad relativa de la klyuchevskita.

Muestra de sedimento del punto 2

La muestra estuvo formada por cuarzo, calcita, montmorillonita, klyuchevskita y anortita $[(Ca, Na)(Al, Si)_2 Si_2 O_8]$.

Después del primer tratamiento, se observaron solamente las fases siguientes: cuarzo, montmorillonita y anortita.

Al aplicarse el segundo tratamiento, no se observaron alteracio-

nes en la composición de las fases, ni en el grado de cristalinidad.

Después del tercer tratamiento no se apreciaron variaciones estructurales respecto a los anteriores tratamientos, excepto el aumento de la intensidad relativa de la klyuchevskita.

Muestra de sedimento del punto 3

La muestra empleada tuvo la misma composición que la del punto 2.

Después de la primera etapa de extracción, se observó la misma composición que en la muestra del punto 2 en esta misma etapa.

Al llevarse a cabo la segunda etapa de extracción el residuo presentó la misma composición que el del punto 2 en el mismo paso extractivo.

Después de aplicarse el tercer paso extractivo, no se apreciaron variaciones estructurales respecto a los anteriores tratamientos, excepto el aumento de la intensidad relativa de la klyuchevskita.

Como era de esperar, la halita solo se encontró en el punto 0, correspondiente a la Ensenada de Guasabacoa, con una mayor salinidad de sus aguas. La presencia de halita favorece la cristalinidad de la mezcla de

fases que componen el sedimento, por eso el grado de cristalinidad resultó mayor en esta muestra que en el resto,¹⁷ a pesar de que como se observa en la tabla 2 el mayor contenido de MO también se encontró en este punto. En los restantes puntos que corresponden al lecho del río no se evidenció presencia de halita y sí de MO (Tabla 2) que provoca una tendencia a la disminución del grado de cristalinidad de los sedimentos.

Los tratamientos realizados a las muestras tienden a disminuir el grado de cristalinidad (Figuras 3 a 5).

El primer tratamiento extractivo eliminó completamente la fase calcita en las muestras de los puntos 2 y 3, no siendo así, en los puntos 0 y 1, pues eran los que mayor contenido de $CaCO_3$ presentaban (Tabla 2).

Resultados de la aplicación del procedimiento de extracción secuencial

Se observó que la mayor extracción de los diferentes elementos se logra en el paso 2 (Tablas 3a 5) y teniendo en cuenta los resultados del análisis por Rayos X esto permite sugerir que los metales pesados deben estar fundamentalmente asociados a las arcillas, resultados que coinciden con los reportados por otros autores.³

Igualmente, se observó que en este segundo paso se extraían los mayores contenidos de Fe y Mn, lo que también corrobora lo anteriormente expresado, ya que los metales pesados se encuentran asociados fundamentalmente a los óxidos de Fe y Mn.¹⁸

Resultados de los análisis complementarios

Se pudo apreciar un aumento del contenido de MO de las muestras del punto 3 al 0 (Tabla 2). Igual comportamiento se observó en el contenido de carbonatos del punto 3 al 1, aunque en el punto 0 fueron más bajos estos contenidos que en el punto 1.

La tendencia observada en los contenidos de MO es lógica debido al incremento de la densidad pobla-

Tabla 2. Análisis complementarios.

Puntos de muestreo	Humedad	Materia orgánica	$CaCO_3$
		(%)	
0	9,16	16,31	28,74
1	5,89	13,89	43,04
2	9,10	6,48	23,81
3	9,04	6,19	20,53

Tabla 3. Contenidos de los metales en las disoluciones del paso 1 del esquema de extracción.

Puntos	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	(µg)								
0	1,28	4,60	44,12	0,96	4,50	53,34	3,10	2,66	3,22
1	0,82	4,60	70,52	1,00	4,38	88,56	3,62	2,90	40,52
2	0,76	4,60	48,32	0,42	4,76	106,94	3,26	1,66	2,86
3	0,56	5,00	80,00	0,88	4,38	210,08	3,38	1,66	1,26

Tabla 4. Contenidos de los metales en las disoluciones del paso 2 del esquema de extracción.

Puntos	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	(µg)								
0	1,18	5,98	99,94	3,33	469,50	62,21	12,52	35,08	56,30
1	1,62	5,26	85,18	4,17	487,62	79,45	8,42	16,38	55,52
2	1,12	6,96	85,18	2,94	506,94	135,17	9,58	35,52	41,62
3	1,08	7,36	53,44	2,28	517,10	254,59	6,82	6,90	41,62

Tabla 5. Contenidos de los metales en las disoluciones del paso 3 del esquema de extracción.

Puntos	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	(µg)								
0	1,04	6,50	99,38	5,77	387,16	21,10	9,72	4,74	5,88
1	1,30	6,10	71,30	17,91	129,75	15,22	8,24	4,74	21,56
2	1,14	5,72	71,30	1,70	170,56	14,84	7,76	2,48	2,03
3	0,14	0,18	54,52	0,66	125,16	18,62	3,84	1,86	1,40

cional y aumento del número de industrias en las zonas cercanas a la desembocadura del río, por lo que la carga contaminante, fundamentalmente orgánica, que recibe este cuerpo receptor es mayor en este sector.

CONCLUSIONES

Los resultados permiten, por vez primera, disponer de información de la composición estructural y elemental de los sedimentos del río "Martín Pérez", lo que posibilita un mayor conocimiento acerca de la contaminación de esta fuente fluvial.

El análisis por Difracción de Rayos X realizado permite concluir que la fase principal de los sedimentos analizados es la calcita, le siguen en orden de magnitud el cuarzo, la montmorillonita y la anortita.

La aplicación del procedimiento de extracción secuencial evidenció que la mayor parte de los metales se encuentra asociada a la fase arcillosa del sedimento, sin embargo, en el caso de algunos metales como el cobalto, cromo y manganeso el contenido asociado a la fase calcita no es despreciable. Esto hace que la movilidad de estos metales frente a posibles eventos ambientales pueda ser elevada. Teniendo en cuenta el ele-

vado contenido de algunos de ellos como el cromo y el manganeso, será necesario atender el problema potencial que pudiera constituir.

BIBLIOGRAFIA

- García J.M. *et al.* **Revista Voluntad Hidráulica**, **64**, 34, 1984.
- Proyecto GEF/RLA/93/G41. Proyecto Regional Planificación y Manejo de Bahías y Areas Costeras Fuertemente Contaminadas del Gran Caribe, Estudio de Caso: Bahía de La Habana, Cuba, Informe Final, 1997.
- González H. Estudio de la Contaminación Marina por Metales Pesados en Algunas Áreas Cubanas, Capítulo 1, Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 15-19, 1989.
- Ure A., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. Improvements in the Determination of Extractable Contents of Trace Metals in Soil and Sediments Prior to Certification, Commission of the European Communities, Report EUR 14763 EN, 42-48, 1993.
- Fytianos K., Bovolenta S., Muntau H., **J. Environ. Sci. Health A**, **30**, 1169, 1995.
- Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., Morabito R., **Anal. Chim. Acta**, **359**, 133, 1998.
- Belazi A.U., Davidson C.M., Keating G.E., Littlejohn D., McCartney M., **J. Anal. Atomic Spectrom.**, **10**, 233, 1995.
- Userno J., Gamero M., Morillo J., Gracia I., **Environ. Int.**, **24**, 487, 1998.
- Marin B., Valladon M., Polve M., Monaco A., **Anal. Chim. Acta**, **342**, 91, 1997.
- Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C., **Analyst**, **121**, 1479, 1996.
- Ho M.D., Evans G.J., **Anal. Comm.**, **34**, 363, 1997.
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M., Garden L.M., **Anal. Chim. Acta**, **363**, 45, 1998.
- ISO 11047:1998(E). International Standard Soil Quality-Determination of Cadmium, Chromium, Cobalt, Copper, Lead, Manganese, Nickel and Zinc in Aqua Regia Extracts of Soil-Flame and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Methods.
- Pomés R. Análisis de fases cuantitativo usando difracción de Rayos X, Editorial Quetzatcoal, Méx. 140, 1997.
- Singh B. and Gilkes R.J. An interactive computer program for analysis of powder X-Ray diffraction patterns, *Powder Diffraction* **7**, 6-10, 1992.
- International Centre for Diffraction Data, PDF 2. JCPDS, USA, 1997.
- Chernov A.A., Gibargizov E.I., Bagdazarov J.C., Kuznetsov V.A., Demiantsev L.N., Lobachev A.N. *Sobremennaiia Kristallografia*, Tom. III, Izd. Nauka, Moskva, 43, 1980.
- Rubio R., López-Sánchez F., Rauret G. **Anales de Química**, **87**, 599, 1991.