

**DETERMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES
PESADOS EN SUELOS ALEDAÑOS A LA EMPRESA
ELECTROQUÍMICA DE SAGUA**

**DETERMINATION OF HEAVY METAL CONTAMINATION IN SOILS
SURROUNDING THE ELECTROCHEMICAL ENTERPRISE OF SAGUA**

Pedro César Quero-Jiménez^{1,2}, Margie Zorrilla Velazco¹, Sergio Morales Fernández³
y Miriela Rodríguez Pequeño⁴*

¹ Centro de Estudios de Química Aplicada (CEQA). Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

² Centro de Bioactivos Químicos (CBQ). Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

³ Departamento de Licenciatura en Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

⁴ Centro Universitario Municipal Sagua la Grande. Carmen Ribalta 91, Sagua la Grande, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Septiembre 20, 2016; Revisado: Noviembre 7, 2016; Aceptado: Marzo 15, 2017

RESUMEN

La contaminación de los suelos por metales pesados, los cuales sufren escasa degradación y por tanto son considerados como toxinas bioacumulativas persistentes, representa un riesgo marcado para la salud humana y los ecosistemas. El presente trabajo tiene como objetivo determinar la concentración de mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb) en 20 muestras de suelos provenientes de los alrededores de la Empresa Electroquímica de Sagua, mediante el acoplamiento de técnicas de digestión y detección con Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Para el caso del mercurio se empleó la EAA con generación de vapores fríos (CV-EAA), usando tetrahidrobórato de sodio (NaBH_4) al 0,5 % m/v en hidróxido de sodio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), con una previa digestión de las muestras en agua regia. Para la cuantificación de dichos metales se utilizó el método de la curva de calibración. Las muestras de suelo analizadas contienen evidencia de contaminación por mercurio, con niveles de concentración superiores a los valores de referencia para los suelos cubanos. Para el cadmio y el plomo, también se observaron concentraciones significativas, pero inferiores a los valores de referencia correspondientes.

Copyright © 2017. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Pedro C. Quero-Jiménez, Email: pquero@uclv.cu

Palabras clave: metales pesados, suelo, límite permisible, espectrometría de absorción atómica.

ABSTRACT

Soil contamination by heavy metals, which suffer from low degradation and are therefore considered as persistent bioaccumulative toxins, represents a marked risk to human health and ecosystems. The aim of this work is to determine the mercury (Hg), cadmium (Cd) and lead (Pb) concentration in 20 samples of soils from the surroundings of the Electrochemical Enterprise of Sagua, by means of the joining of techniques of digestion and detection with Spectrometric of Atomic Absorption. In the mercury case the spectrometric of atomic absorption with generation of cold vapors (CV-EAA) was used with sodium tetrahydroborate (NaBH_4) at 0,5 % m/v in sodium hydroxide ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), with a previous digestion of the samples in regia water. The quantification was carried out using a calibration curve. The soil samples analyzed showed that the levels of mercury are high in comparison with the reference values for the Cuban soils. For the content of cadmium and lead, it is observed also high concentrations, but these are lower than those reference levels.

Key words: heavy metals, soil, acceptable limit, atomic absorption spectrometry.

1. INTRODUCCIÓN

Los daños causados por la contaminación con mercurio son incontables, expresados en consecuencias devastadoras para los ecosistemas y las poblaciones sometidas a sus efectos. La industria del cloro-álcali, en la cual se utilizan grandes cantidades de Hg líquido como cátodo en las celdas electrolíticas para producir cloro, hidróxido de sodio e hidrógeno (Southworth, 2004), representa el tercer mayor consumidor de este metal a nivel mundial (AMAP/UNEP, 2013), lo que constituye el 15% de la demanda global, por lo que el Hg se convierte en una importante fuente local y mundial de contaminación (Mahan y Warner, 2009) y (Reis et al., 2009).

En Cuba, la principal fuente de contaminación por Hg se encuentra en la ciudad de Sagua la Grande, en la región central del país, la cual tiene una capacidad diaria de producción de 48 toneladas de cloro gaseoso y 108 toneladas de sosa cáustica. Los lodos mercuriales generados del proceso productivo en la planta “Elpidio Sosa” (ELQUIM) durante la etapa de purificación de la salmuera, representan un foco significativo de contaminación por Hg. Una vez que el lodo es formado se realiza un proceso de estabilización con la adición de Na_2S y es dispuesto en nichos de concreto. El almacenamiento actual es inadecuado, lo que permite que importantes cantidades de Hg y otros metales puedan lixiviar de la matriz del lodo. La ocurrencia con regularidad de desastres naturales como los huracanes, agravan los riesgos de dispersión del Hg en el ambiente (Busto, 2012).

Mucho se ha hablado de la contaminación en esta región del país, pero siempre en relación a la contaminación de las aguas del Río Sagua la Grande como cuerpo receptor de los residuales generados por la empresa, con un contenido superior al permisible de mercurio, que ha provocado un aumento de hasta tres órdenes de magnitud superiores a

los naturales (Chabalina y Beltrán-González, 1999), sin embargo no ocurre así con el análisis de los suelos (Rodríguez, 2014) por lo que el objetivo de esta investigación es determinar el contenido de Hg, Cd y Pb para conocer si estos metales están lixiviando de la matriz del lodo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Muestreo

Las muestras fueron recolectadas en terrenos aledaños a la Empresa Electroquímica de Sagua la Grande. Debido a las características del suelo las muestras fueron tomadas a las profundidades siguientes:

- ❖ En la superficie (0 cm)
- ❖ Zona intermedia del perfil de suelo (20 cm)

En cuanto al tamaño de la muestra se tomó una porción de suelo de 1 kg, lo cual satisface las exigencias analíticas específicas. En la preparación de muestras el aspecto fundamental fue lograr representatividad de la muestra preparada con relación al suelo a que corresponde, pues de ello dependerá la veracidad del resultado del ensayo a realizar (NC10:1998).

2.2 Digestión de las muestras

Para lograr la digestión de los suelos se realiza una destrucción de agua regia mediante el siguiente procedimiento:

1. Fue transferido 1,000g de tierra seca (105°C) a un erlenmeyer o frasco de la digestión. La porción fue humedecida con un mínimo de agua (2-3 mL) y se le agrega consecutivamente 7,5 mL de ácido clorhídrico y 2,5 ácido nítrico concentrado. Se trabajó bajo campana.
2. Luego se cubrió el recipiente con un vidrio del reloj y se permite reaccionar toda la noche bajo la campana (el mínimo 12 h).
3. Fueron conectadas las columnas refrescantes, se calentó progresivamente y bajo reflujo por 2h. Al terminar se permitió refrescar progresivamente a temperatura ambiente, enjuagándose la columna refrescante con un máximo de 30 mL y recuperando el agua de enjuague en el vaso de la digestión.
4. Luego fue filtrado el extracto en un filtro antiácido en un frasco volumétrico de 50mL, el filtrado debe estar claro.
5. Se procedió entonces a enjuagar el vaso de la digestión y el residuo en el filtro varias veces con cantidades pequeñas (10 mL) de ácido nítrico (2M) caliente (50°C).
6. Se permitió refrescar y diluir a 50mL con la solución de ácido nítrico (2M).

El error debido a la pérdida de evaporación es despreciable para todos los metales.

2.3 Análisis de las muestras

Para la determinación de Hg, las muestras de suelos, previamente procesadas (se refiere a la digestión) fueron colectadas en matraces y luego enrasadas a un volumen de 50 mL con agua destilada. De este volumen se toma una porción de 1,5 mL y se le agregan 1mL de HCl (18%) y 1 mL de NaBH₄. El sistema usado consistió en un balón de dos bocas en el cual una de estas estaba conectada mediante mangueras a la bomba de aire que arrastraba al vapor frío de mercurio, producido dentro del balón por la adición de

tetrahidroborato de sodio (NaBH_4) al 0,5 % m/v en hidróxido de sodio de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, hasta la celda situada en el camino óptico del instrumento de absorción atómica. La otra boca sirvió para la introducción de la muestra y los reactivos; la cual se sella al terminar esta operación. El sistema utilizado se observa en la Figura 1.



Figura 1. Sistema utilizado en la determinación de Hg

La detección del mercurio se realizó con un espectrómetro de absorción atómica marca PYE UNICAM SP9 en el cual las dimensiones de la celda de cuarzo fueron de 10 cm por 0,5 cm de diámetro interno conectada en el camino óptico del equipo. La lámpara de cátodo hueco de mercurio operó a 6 mA y las mediciones se hicieron a una longitud de onda de 253,7 nm y un ancho de ranura de 0,7 nm, la corriente de aire fue de 15 unidades. Para el análisis del contenido de cadmio y plomo (NC-ISO11047:2004) se llevó a cabo en un equipo PG-990, directamente. Para el plomo la lámpara operó a 2 mA con un ancho de ranura de 0,4 nm, una longitud de onda de 283,4 nm y un flujo de la llama 1500 mL/min, la altura y la posición de la llama fue de 5 mm. Para el cadmio la longitud de onda seleccionada fue 229 nm, la lámpara operó a 2 mA, ancho de ranura de 0,4 nm, un flujo de la llama de 1000 mL/min, la altura de la llama fue de 5 mm al igual que la posición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fueron analizadas las muestras tomadas en las direcciones: norte y oeste, logrando la representatividad de las muestras. No fueron muestreadas las direcciones sur y este, debido a que en esas direcciones se están realizando movimientos de tierra y labores constructivas para lo que será la nueva planta cloro-álcali con tecnología de membrana. Fue utilizado el método de muestreo compuesto y las muestras presentan dos tipos de suelos que pueden representarse por las siguientes ecuaciones.

$$\text{Perf 200} \rightarrow \text{XA}7_4 \frac{\text{P}^3 \text{h}^2 \text{L}^4}{\text{CX}_5 \text{W}_4} 30 \text{ t}_2 \quad (1)$$

donde:

X: Pardo con carbonatos (tipo)

A: Típico (subtipo)

7: Caliza suave (Género)

4: Carbonatado (grado de saturación)

P^3 : Poco profundo (especie)

- h²: Humificado
- L⁴: Carbonatado
- C: Arcilla (variedad)
- X₅: Muy poca graviliosidad
- W₄: Moderadamente pedregoso
- 30: Poco Profundo (Profundidad efectiva)
- t₂: Llano (topografía)

$$\text{Perf 201} \quad \text{XVIK12}_3 \frac{\text{p}^2 \text{h}^3}{\text{a}} 25 \text{ t}_3 \quad (2)$$

- XVI: Oscuro plástico Gleysoso (tTipo)
- K: Negro Grisáceo (subtipo)
- 12: Material transportado arcilloso generalmente (género)
- 3: Saturado (grado de saturación)
- p²: Medianamente profundo (especie)
- h³: Medianamente humificado
- a: Arcilla (variedad)
- 25: Poco profundo (profundidad efectiva)
- t₃: Casi llano (topografía)

Los suelos presentan un alto contenido de carbonatos y arcillas, la humedad es alta y son poco profundos, casi llanos.

3.1. Determinación de Hg (CV-EAA)

Como parte de los análisis realizados, para la cuantificación de mercurio, se construyó una curva de calibración de concentración de 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 y 1,2 mg/L. En la Figura 2 se muestra la curva de calibración obtenida para el mercurio, la ecuación de la recta y el valor del coeficiente correlación lineal (R²).

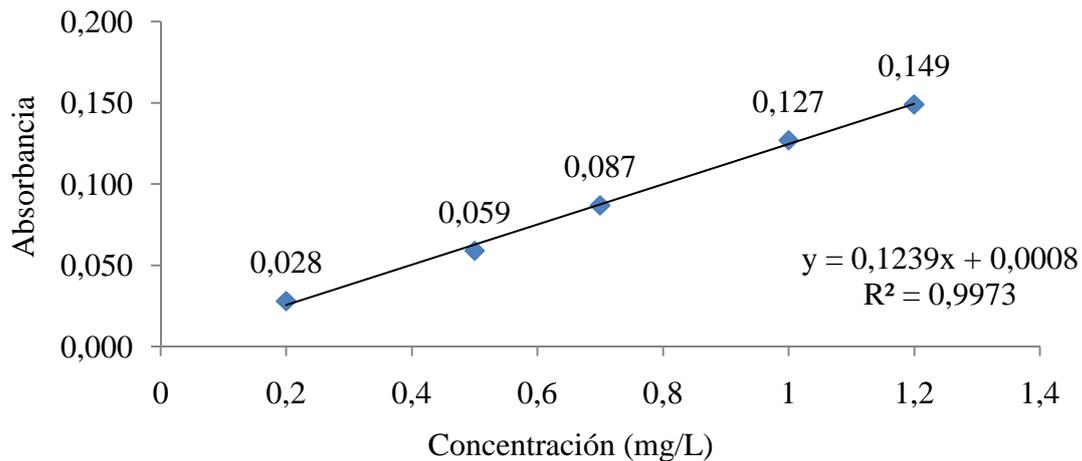


Figura 2. Curva de calibración para el Hg

El estadígrafo R² indica que el modelo ajustado explica el 99,73 % de la variabilidad en la absorbancia. El coeficiente de correlación demuestra que hay una relación relativamente fuerte entre la absorbancia y la concentración, y que no existen

diferencias apreciables entre los valores experimentales de absorbancia obtenidos y los puntos de concentración de la curva; por tanto, se puede afirmar que la linealidad es adecuada y se cumple la ley de Bouguer-Lambert-Beer.

3.2. Determinación de Cd y Pb (EAA)

Para la determinación de cadmio y plomo se utiliza el método de espectrometría de absorción atómica, usando las longitudes de onda de 229 y 283,4 nm, respectivamente, las cuales se corresponden con la máxima absorción del elemento.

Para llevar a cabo la cuantificación de estos metales, al igual que en el procedimiento seguido con el mercurio, se construye una curva de calibración usando patrones de grado analítico. En la curva de calibración del Cd se tomaron valores de concentración de 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 y 0,8 mg/L, mientras que para la de Pb los valores fueron de 0,1; 0,5; 1 y 2, 4 mg/L. Las curvas de calibración obtenidas para ambos elementos se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

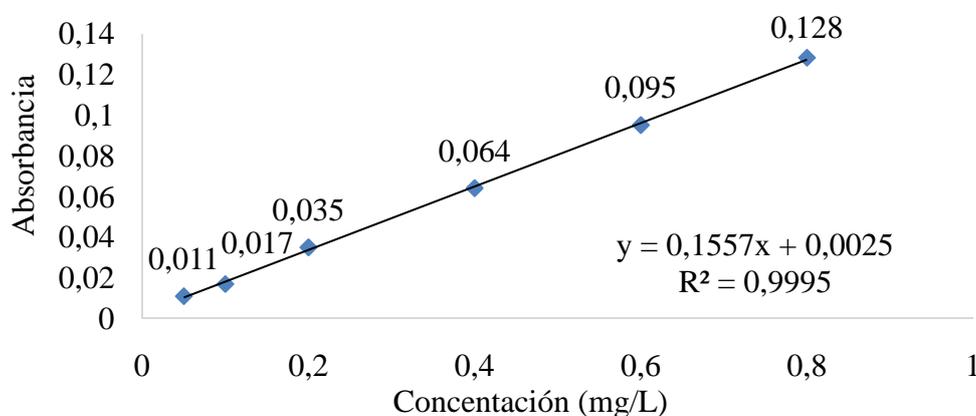


Figura 3. Curva de calibración del Cd

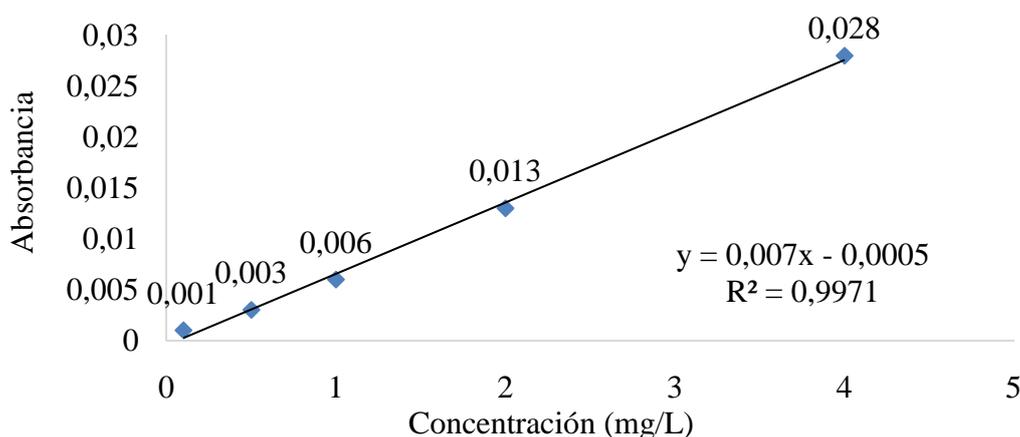


Figura 4. Curva de calibración del Pb

Cuando se analiza el estadígrafo R^2 se comprueba que el modelo ajustado explica el 99,95 y 99,71 % de la variabilidad en la absorbancia para el Cd y el Pb respectivamente. El coeficiente de correlación demuestra que hay una relación relativamente fuerte entre la absorbancia y la concentración, y que no existen diferencias significativas entre los valores experimentales de absorbancia obtenidos y los puntos de concentración de la

curva; por tanto, se puede afirmar que la linealidad es adecuada y se cumple la ley de Bouguer-Lambert-Beer.

Las muestras fueron analizadas para estos tres elementos por separado, dependiendo del punto cardinal al que fueron recolectadas y atendiendo a la clasificación antes mencionada. La Tabla 1 contiene los resultados obtenidos. A las muestras cuyos resultados exhiben una diferencia significativa entre la primera y la segunda réplica, se le realizó una tercera medición.

Tabla 1. Concentración de Cd, Pb y Hg en las muestras analizadas

<i>Muestras</i>	<i>Profundidad (cm)</i>	<i>Distancia (m)</i>	<i>mg de Cd por kg de suelo</i>	<i>mg de Pb por kg de suelo</i>	<i>mg de Hg por kg de suelo</i>
1N	0-2	0	0,0068	0,1536	0,139
2N	20	0	0,0042	0,0821	0,089
3N	0-2	25	0,0036	0,0607	0,049
4N	20	25	0,0026	0,0536	0,006
5N	0-2	50	0,0026	0,0536	0,008
6N	20	50	0,0039	0,0536	0,027
7N	0-2	75	0,0033	0,0536	0,017
8N	20	75	0,0026	0,0464	0,009
9N	0-2	100	0,0023	0,0536	0,009
10N	20	100	0,0013	0,0464	0,042
1°	0-2	0	0,0036	0,1107	0,006
2°	20	0	0,0042	0,0821	0,005
3°	0-2	25	0,0078	0,2107	0,030
4°	20	25	0,0075	0,6107	0,043
5°	0-2	50	0,0088	0,1250	0,170
6°	20	50	0,0072	0,1821	0,029
7°	0-2	75	0,0029	0,0821	0,003
8°	20	75	0,0029	0,0893	0,001
9°	0-2	100	0,0036	0,1179	0,002
10°	20	100	0,0049	0,0964	0,002

3.2. Comparación de la distribución espacial de los tres metales.

A continuación se realiza una comparación de la distribución espacial de los tres metales teniendo en consideración la distancia desde la fuente de contaminación (25, 50, 75 y 100 metros), la profundidad del muestreo (superficial y a 20 cm), en dos direcciones (norte y oeste) (Ver Figura 5).

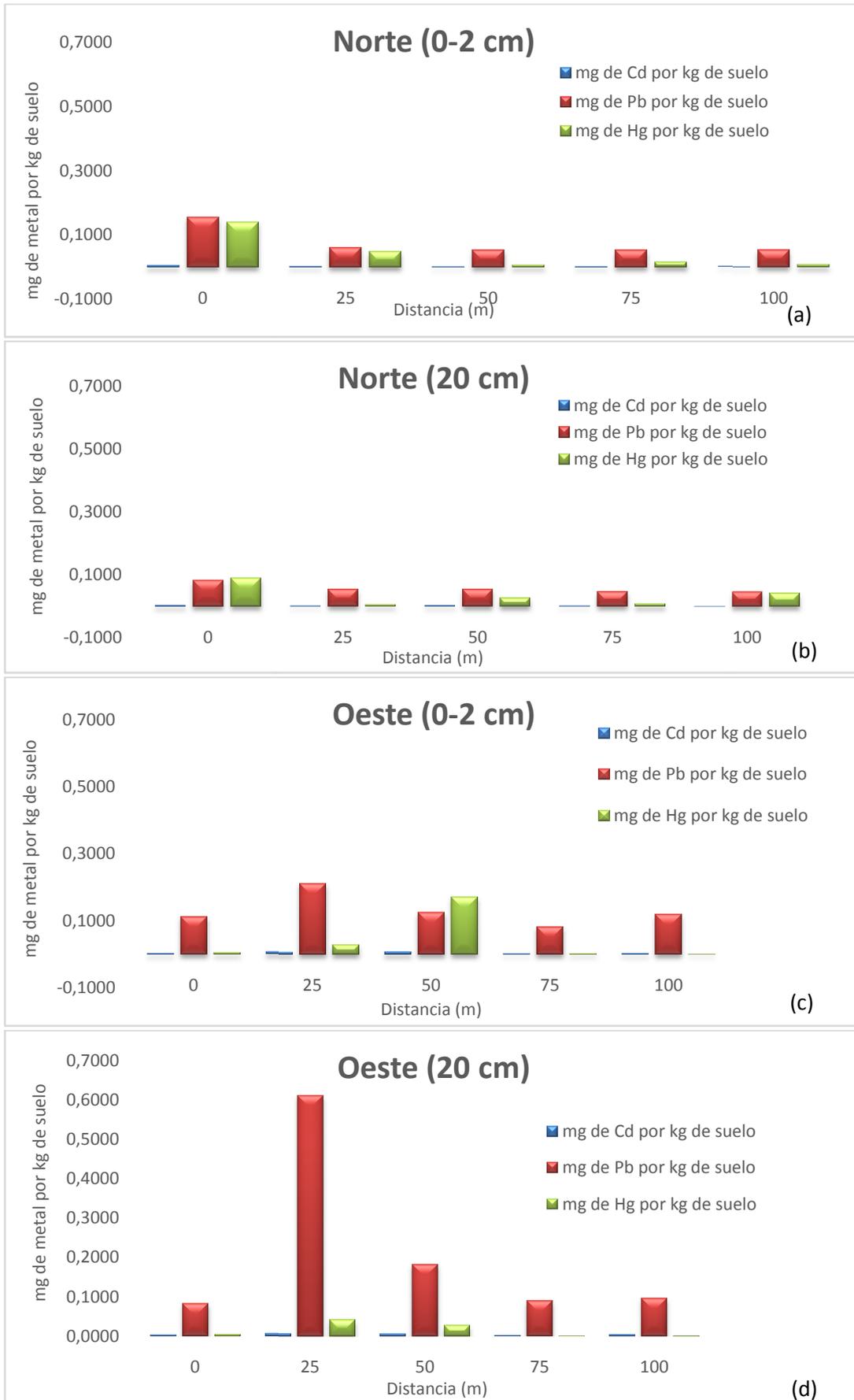


Figura 5. (a,b,c,d) Distribución de Hg, Cd y Pb en las muestras analizadas

Del análisis realizado a las 20 muestras de suelo, se puede observar similares tendencias en cuanto a la distribución de estos metales en los terrenos aledaños a la Empresa Electroquímica de Sagua, debido principalmente a las características propias del terreno. El contenido de mercurio, cadmio y plomo en las muestras analizadas es detectable mediante el procedimiento de espectrometría de absorción atómica utilizado, incluso sin someterlas al proceso de pre-concentración que suele ser necesario en el análisis de suelos y en muestras ambientales en general (Martinis et al., 2009).

En el caso del mercurio, la concentración en las muestras estudiadas supera el valor medio para suelos cubanos no sometidos a contaminación antropogénica, propuesto por (Rodríguez-Alfaro et al., 2015). En cuanto al Cd y el Pb, si bien los niveles en las muestras analizadas son cercanos a dichos valores de referencia, no los superan.

Es significativo destacar que para las dos direcciones y profundidades estudiadas, la menor concentración de metal, expresada en mg de metal por kg de suelo, la exhibe el Cd.

4. CONCLUSIONES

El estudio de los suelos aledaños a la Empresa Electroquímica de Sagua ofrece importantes indicadores de la presencia de metales pesados en los mismos. Los niveles de mercurio en los suelos, analizados mediante espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío, sobrepasan los valores límites de referencia para suelos cubanos, lo que constituye una evidencia clara de contaminación. Para el cadmio y el plomo las concentraciones encontradas no superan dichos valores de referencia, pero los resultados obtenidos deben ser tomados como una señal de alerta que conduzca al diseño de estrategias de prevención de la contaminación de los suelos aledaños a esta empresa.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de Ángel Mollineda Trujillo, técnico del equipo de absorción atómica del Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP), y de todo el personal del Centro de Estudio de Química Aplicada (CEQA) que contribuyeron a la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- AMAP/UNEP., Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment., Arctic Monitoring and Assessment Programme/ UNEP Chemicals Branch, 2013, pp. 1-267.
- Busto, Y., Thermal treatment for decontamination of mercury containing wastes from chlor-alkali industry., Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor (PhD) in Applied Biological Sciences, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium, 2012.
- Chabalina, L., Beltrán-González, J., Contaminación marina en bahías y zonas costeras de Cuba y del Gran Caribe., Memorias Congreso Bahía Habana, Vol 1, La Habana, Cuba, 1999, pp. 25-32.

- Mahan, S., Warner, K., Hidden Costs: Reduced IQ from Chlor-Alkali Plant Mercury Emissions Harms the Economy., Oceana, 2009, pp. 3-22. Available in: <http://na.oceana.org/en/news-media/publications/reports/hidden-costs-reduced-iq-from-chlor-alkali-plant-mercury-emissions-harms-the-economy>.
- Martinis, E., Bertón, P., Olsinac, R., Altamirano, J., Wuilloud, R., Trace mercury determination in drinking and natural water samples by room temperature ionic liquid based-preconcentration and flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, 2009, pp. 475–481.
- NC10:1998., Geotecnia. Preparación de muestras de suelo., Oficina Nacional de Normalización, Cuba, pp. 7-10.
- NC-ISO11047:2004., Calidad del suelo. Determinación de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc en extractos de suelo con agua regia. Método de espectrometría de absorción atómica con llama y electrotérmica., Oficina Nacional de Normalización, Cuba, pp. 3-22.
- NC-ISO11047:2004., Calidad del suelo. Determinación de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc en extractos de suelo con agua regia. Método de espectrometría de absorción atómica con llama y electrotérmica. Oficina Nacional de Normalización, Cuba, pp. 3-22.
- Reis, A. T., Morais, S. R., Araújo, C., Coelho, J. P., Mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant and potential risks to local population., *Science of the Total Environment*., Vol. 407, 2009, pp. 2689-2700.
- Rodríguez, M., Sistema de Gestión Ambiental para minimizar la contaminación por mercurio (Hg) en la planta Cloro Sosa de la empresa Electroquímica de Sagua la Grande., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Máster en Seguridad Tecnológica y Medioambiental en Procesos Químicos, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Facultad de Química y Farmacia, Cuba, 2014.
- Rodríguez-Alfaro, M., Muñoz Ugarte, O., Araújo do Nascimento, C.W., Aguiar Accioly, A.M., Miranda Biondi, C., Agra Bezerra da Silva, J.I., Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba., *Environ Monit Assess*, Vol. 187, 2015, pp. 1-10.
- Southworth, G.R., Lindberg, S.E., Zhang, H., Anscombe, F.R., Fugitive mercury emissions from a chlor-alkali factory: sources and fluxes to the atmosphere., *Atmospheric Environment*, Vol. 38, No. 4, 2004, pp. 597-611.