

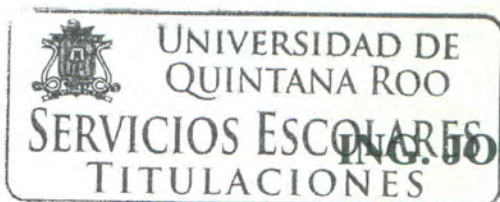


UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR
METALES PESADOS DEBIDO A LA
LIXIVIACIÓN DE PILAS Y BATERÍAS**

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA
GIBRÁN EDUARDO TUN CANTO



DIRECTOR
ING. JOSÉ LUIS GUEVARA FRANCO

ASESORES
**ING. ADRIANA ZAVALA MENDOZA
Q.F.B. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ BUCIO
M.C. JOSÉ MARTÍN RIVERO RODRÍGUEZ
BIÓL. LAURA PATRICIA FLORES CASTILLO**





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS BAJO LA SUPERVISIÓN DEL COMITÉ
DEL PROGRAMA DE LICENCIATURA Y APROBADA COMO
REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO AMBIENTAL

COMITÉ DE TESIS



DIRECTOR:

ING. JOSÉ LUIS GUEVARA FRANCO

ASESORA:

ING. ADRIANA ZAVALA MENDOZA

ASESOR:

Q.F.B. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ BUCIO



UNIVERSIDAD DE
QUINTANA ROO

SERVICIOS ESCOLARES

TITULACIONES

CHETUMAL, QUINTANA ROO, MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2014.

Este proyecto fue financiado por:

**“Laboratorios Institucionales”
del
“Colegio de la Frontera Sur”**



Dedicatoria:

A mi abuelo el Sr. Patricio Canto Carrillo quien siempre quiso verme como una persona de éxito. Ahora formas parte del todo, no te encuentras físicamente, pero siempre estarás en mis recuerdos, en paz descansas, te amo...

A mis padres la Sra. Irma Patricia Canto Tzuc y el Sr. Edilberto Tun Can quienes confiaron en mí siempre, gracias por darme lo necesario para alcanzar esta meta, a pesar de que su forma de educación siempre fue criticada, aquí tienen un hijo ingeniero, no hay una escuela para padres, pero ustedes se han ganado el título de los mejores. A pesar de las adversidades siguen luchando porque sus hijos vayan por el buen camino, los amo...

A mis hermanos Seydi, Jesús y Guillermo a quienes amo y aprecio, siempre tendrán todo mi apoyo.

A mi novia Carolina quien siempre estuvo al pendiente motivándome y brindando su apoyo incondicional para lograr terminar este proyecto. Te agradezco de todo corazón por tu paciencia y comprensión te amo princesa...

Agradecimientos:

Al Colegio de la Frontera Sur-Unidad Chetumal por haberme abierto las puertas de sus instalaciones y proporcionarme el equipo y materiales necesarios para llevar a cabo este trabajo.

A Laboratorios Institucionales de la Unidad San Cristóbal de ECOSUR por uso del horno de microondas y contribuir con apoyo económico para el proyecto.

A la Universidad de Quintana Roo por haberme abierto sus puertas para realizar mi carrera profesional.

A mi director de tesis el Ing. José Luis Guevara Franco por brindarme su apoyo y paciencia en la elaboración de éste trabajo y por haberme brindado sus conocimientos a lo largo de la carrera.

A la Ing. Adriana Zavala Mendoza por haber aceptado ser parte del comité evaluador fungiendo como asesora titular. Por dedicar parte de su valioso tiempo a este proyecto, por brindarme su apoyo, comprensión y paciencia. Siempre estaré agradecido por haberme brindado su confianza y creer en mí. Nunca olvidaré todas sus enseñanzas.

Al Q.F.B. José Luis Gonzales Bucio, la Biol. Laura Patricia Flores Castillo y al M.C. José Martín Rivero Rodríguez por sus conocimientos brindados durante la carrera y por haber colaborado en la revisión de mi proyecto.

Al M.I.A Juan Carlos Ávila Reveles y a todos los maestros que me proporcionaron sus conocimientos durante la carrera.

A la familia de mi novia por haberme abierto las puertas de su casa y brindarme su apoyo.

A mi mejor amigo y hermano Harold por su amistad y haberme brindado su apoyo siempre.

A la Profesora Eloina Alcocer Bolio por haberme abierto las puertas de su casa y adoptarme como un hijo.

A Yasuri y su familia por su amistad y su apoyo.

A mis compañeros y amigos que conocí a lo largo de la carrera con quienes pasé momentos inolvidables en especial a Gerardo y Anahí por haberme apoyado siempre que lo necesité y a todos los que creyeron en mí y también a los que no, a todos ustedes muchas gracias...

Resumen

Este estudio simula la lixiviación de las pilas y baterías que son desechadas a tiraderos municipales o rellenos sanitarios, donde factores ambientales influyen en el deterioro de estos dispositivos electrónicos y la liberación de sus componentes. Se analiza en suelo y lixiviados la influencia y comportamiento de los metales (Li, Cd, Mn, Zn, Ni, Ag y Hg), que forman parte de las pilas y baterías. Se realizó un muestreo de suelo en rancho "El Manantial", para diferentes pilas y baterías (clasificadas como: pilas de botón, pilas comunes y baterías de celular) y fueron intemperadas durante 9 meses de Febrero a Noviembre de 2013.

En las muestras de lixiviados obtenidos únicamente el mercurio presentó valores en concentración, con un máximo de 0.0035 $\mu\text{g/ml}$ en el mes de mayo en lixiviados generados por pilas de botón. Se atribuyen estos valores a que este tipo de pilas son más susceptibles al deterioro ambiental, liberando sus componentes durante los 9 meses de intemperado.

En el caso de las muestras de suelo los metales detectados fueron Mn, Zn, Ni y Hg. Por lo que estos elementos se retienen preferentemente en el suelo.

En el caso del Zn el valor máximo 99.625 $\mu\text{g/g}$ se detectó a la profundidad de 0.025m en el suelo expuesto a contaminación por pilas alcalinas comunes

El Ni solamente fue detectado en el estrato de superficie derivado de baterías de celular, presentando un valor de concentración de 267.75 mg/Kg, valor que sobrepasa los límites permitidos de diferentes legislaciones ambientales.

Todos los demás elementos y sus concentraciones reportadas en este estudio son similares a las concentraciones de ambiente natural y se encuentran dentro de los límites permitidos sin llegar a causar deterioro ambiental.

No se encontró una relación definida en el comportamiento de las concentraciones de los metales respecto a la profundidad.

Abstract

This study simulates the leaching of the batteries that are discarded in municipal dumps or landfills, where environmental factors influence the decline of these electronic devices and the release of its components. The influence and behavior of metals (Li, Cd, Mn, Zn, Ni, Ag and Hg) that are part of the batteries, is analyzed in soil and leachate. A soil sampling was performed at ranch "El manantial" for different batteries (classified as button cells, common cells, and battery cells) and were interperate for nine months from February to November in 2013.

Leachate samples where solely mercury was obtained presented concentration values with a maximum of 0.0035 mg / ml in the month of May in leachate generated by button batteries. These values are due to the fact that these types of batteries are more susceptible to environmental degradation, releasing their components during the 9 months of interperate.

In the case of soil samples, the metals that were detected were Mn, Zn, Ni, Hg. Therefore these elements are preferably retained in the soil.

In the case of zinc, the maximum value 99,625 mg / g was detected at a depth of 0.025M in the soil exposed to contamination by common alkaline batteries

Ni was detected only in the surface layer derived from cell batteries, with a value of concentration of 267.75 mg / kg, a value that exceeds the authorized limits of different environmental laws.

All other elements and their concentrations reported in this study are similar to the concentrations of the natural environment and are within the permissible limits without actually causing environmental degradation.

No defined relationship was found in the behavior of the concentrations of the metals with respect to the depth.

ÍNDICE

Introducción	10
Antecedentes	12
Justificación	13
Objetivos	14
1.0 Generalidades	15
1.2 Fisiografía	16
1.3 Hidrología subterránea	18
1.4 Geohidrología.	18
1.5 Tipo de suelo.	21
2.0 Metodología.....	23
2.1 Sitio de muestreo	23
2.2 Extracción de columnas de suelo.	24
2.3 Armado del dispositivo de captación de lixiviados.	24
2.4 Análisis en laboratorio.....	26
2.4.1 Determinación de parámetros físico-químicos del suelo.	26
2.4.1.1 PH.....	26
2.4.1.2 Humedad	26
2.4.1.3 Porosidad y permeabilidad	27

2.4.2 Determinación de metales en muestras de suelo y lixiviados	29
2.4.2.1 Proceso de lavado de materiales.....	29
2.4.2.2 Acondicionamiento de Muestras.....	29
2.4.2.3 Procedimiento de Digestión de Muestras.	30
2.4.2.4 Determinación de metales	32
2.4.2.4.1 Preparación de curvas de calibración.	32
2.4.2.4.3 Lecturas en equipo de absorción atómica. .	34
2.5 Aseguramiento de la calidad.....	34
2.6 Análisis de datos.....	37
2.6.1 pH	37
2.6.2 Humedad	37
2.6.3 Metales pesados.....	38
2.6.3.1 Metales pesados en lixiviados	38
2.6.3.2 Metales pesados en suelos	38
2.6.4 Aseguramiento de la calidad.....	38
3.0 Resultados	39
3.1 Resultados de parámetros físico-químicos del suelo	39
3.1.1 pH	39
3.1.2 Humedad	40
3.1.3 Porosidad y permeabilidad	41
3.2 Resultados de análisis de metales	41

3.2.1 Resultados del análisis en lixiviados	41
3.2 Resultados de análisis en muestras de suelo	45
3.3 Aseguramiento de la calidad	51
4.0 Discusión	55
4.1 Parámetros Fisicoquímicos	55
4.1.1 pH	55
4.1.2 Humedad	56
4.1.3 Porosidad y permeabilidad	56
4.2 Metales pesados	57
4.2.1 Metales pesados en lixiviados	57
4.2.2 Metales pesados en suelos	59
4.3 Aseguramiento de calidad	61
5.0 Conclusiones	62
6.0 Recomendaciones	63
7.0 Listado de tablas	64
8.0 Imágenes	77
Bibliografía	79

Introducción

El lixiviado es un agua que se ha contaminado por componentes de los residuos cuando se infiltra a través de un sitio de disposición. Está constituido por desechos que son solubles, que no son retenidos por el suelo y que no son degradados química o bioquímicamente. Algunos de los constituyentes potencialmente dañinos del lixiviado son producto de transformaciones químicas o bioquímicas de los residuos (Manahan, 2007)

Las pilas y las baterías son unidades de almacenamiento de energía electroquímica que se libera en forma de electricidad cuando éstas se acoplan a un circuito externo. Una pila consiste en una celda única, mientras que las baterías constan de varias celdas interconectadas. Las presentaciones comerciales de las pilas y baterías son muy variadas y dependen de su aplicación en artículos específicos. Las pilas contienen uno o más metales, bien como componentes primarios o como impurezas, entre ellos cadmio (Cd), litio (Li), manganeso (Mn), mercurio (Hg), níquel (Ni), plata (Ag), plomo (Pb) y zinc (Zn). También incluyen un medio conductor de corriente eléctrica, que puede ser un electrodo de carbón o un electrolito a base de hidróxido (de potasio o sodio) y cloruro de sodio, entre otros; por último, contienen plástico, papel y lámina metálica, que son los materiales que recubren y protegen la pila (Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, 2009).

Las pilas y baterías se clasifican en dos grandes grupos que son las primarias y secundarias, a grandes rasgos las primeras son las que solo pueden usarse una vez mientras que las secundarias son recargables. En estas clasificaciones existen subgrupos como su tecnología y sus componentes principales. Ya que una pila puede estar en varios grupos a la vez, para su fácil identificación las clasificamos en 3 grandes grupos los cuales son: pilas de botón; todas aquellas en forma de botón; pilas comunes las que son de uso cotidiano (pilas doble y triple A) y baterías de teléfono celular, la cual incluye cualquier batería usada en celulares.

De acuerdo a (SEMARNAT, 2006) “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 el selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua”. Los metales pesados de importancia para este estudio son Cd, Hg, Mn, Zn, Ag, Ni y también Li aunque no

es un metal pesado pero es un constituyente principal de las pilas o baterías en la actualidad.

Al desechar pilas, las personas no consideran las instrucciones para desechar estos dispositivos, descritas en el manual de usuario o en la mayoría de los casos posteadas sobre la superficie de estas pequeñas fuentes de energía, entonces la gente comete el error de mezclar estos residuos con los desechos domiciliarios-

Según el (Instituto Nacional de Ecología, 2007) “Se sabe que varios componentes usados en la fabricación de pilas y baterías son tóxicos y por tanto la contaminación ambiental y los riesgos de afectar la salud y los ecosistemas dependen de la forma, lugar y volumen en que se ha dispuesto o tratado este tipo de residuos”. La causa de que las pilas sean un grave problema de contaminación es que al ser sometidas a lixiviación debido al agua de las lluvias, los tóxicos se liberan al ambiente, este proceso es común donde la basura se deposita al aire libre. Por tal causa esas sustancias que se hallan en las pilas, son de la categoría de los metales pesados y (Zuñiga, 1999) los describe como “aquellos que tienen una densidad mayor o igual a 6 g/cm^3 ”.

Antecedentes

El Instituto Nacional de Ecología y SEMARNAT mencionan en una publicación hecha en 2009 que el artículo de Castro y Díaz publicado en 2004 constituye un parteaguas en el tema de las pilas en su contexto ambiental, por haberlo colocado en la consciencia de los ciudadanos y de otros actores involucrados. El artículo también incluyó la estimación de la generación de pilas y baterías y el consumo de pilas por habitante en México para la década de los 90. Los autores también estimaron cuántas toneladas de los componentes de pilas usadas se podrían liberar al ambiente al disponer de ellas; incluyeron las propiedades tóxicas de los metales pesados que contienen las pilas, con la descripción de los posibles efectos adversos en la salud.

El Instituto Nacional de Ecología llevo a cabo dos estudios para analizar el contenido de metales en las pilas uno en 2007 y otro en 2008. El primero analizó pilas nuevas descargadas para simular pilas usadas y el segundo pilas nuevas. En ambos estudios se analizaron metales totales y lixiviables. Los resultados fueron difíciles de encontrar al parecer no son de fácil acceso.

Existen pocos estudios sobre la lixiviación de las pilas y baterías es por ello que existe escasa información sobre el tema.

En un informe sobre ensayos de escurrimiento aplicados a pilas de diferentes marcas, elaborado en 2006 por Maldonado Tapia Alberto se concluyó que las pilas primarias y de cinc/carbono no tienen líquidos libres según lo establece el procedimiento EPA SW-9095b Paint Filter Liquid Test, también reporta que a lo largo de 6 meses las pilas no presentaron escurrimiento.

En un informe sobre ensayos de compresión practicados a pilas elaborado en 2006 por Ramírez Vieyra José se reportó que ninguna de las 12 pilas ensayadas presentó liberación de líquidos al aplicarles una presión de 344.7 kPa, equivalente a la de 50 PSI establecida en el método 9096, Liquid Release Test (LTR) Procedure, de la Environmental Protection Agency.

Justificación

En la última década los aparatos portátiles han pasado a tomar un papel importante en nuestras vidas, éstos no discriminan, pues es posible encontrar en cualquier clase social un teléfono celular, una Laptop, un reproductor mp3, etc.

No es necesario hacer una investigación a fondo para darnos cuenta que día a día los aparatos eléctricos y electrónicos se difunden a todos los rincones del mundo, con tan solo mirar a nuestro alrededor nos damos cuenta de cómo aparatos portátiles como celulares, radios, reproductores de mp3, computadoras portátiles, cámaras fotográficas, videocámaras, lámparas de mano, juegos de video, relojes de mano, juguetes para niños etc. se han apoderado de nuestras vidas. Es claro que se han muchos beneficios de aquellos aparatos, pero esta comodidad también tiene sus consecuencias, ya que estos aparatos portátiles obtienen su energía de pequeños generadores de electricidad llamados baterías o en otros casos pilas, según (Mc Graw Hill Book Company., 1994)“ una batería es un dispositivo que produce una FEM (Fuerza Electromotriz) por medios químicos”. Estos dispositivos al agotar su vida útil son desechados junto con los residuos domiciliarios, la gente comete este grave error al no saber que estos dispositivos son fabricados con sustancias tóxicas ubicados en la categoría de los metales pesados, tales como el mercurio, que es altamente tóxico. Al estar en el ambiente podrían causar graves daños tanto al ambiente como a la de nosotros mismos, pues algunas veces son depositados en lugares cercanos a cuerpos de agua y estos metales al ser sometidos a lixiviación pueden ser arrastrados por percolación a estas aguas.

Este estudio simula lo que ocurre con las pilas al ser expuestas a la intemperie en una muestra de suelos extraída de la región sur del estado de Quintana Roo, donde de acuerdo a (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)“El acuífero de Quintana Roo es de alta permeabilidad en la mayor parte de la entidad”, es por ello que éstos tóxicos podrían filtrarse sin dificultad alguna al manto acuífero y ser arrastrados hasta ser depositados en un cuerpo de agua cercano ya sea un pozo, una laguna, cenote, etc. Para lo cual es necesario conocer las características hidrológicas subterráneas de Quintana Roo.

Una característica importante del tipo de suelo para toma de muestras es la fácil filtración del agua a través del mismo. Según los huecos del terreno, los conductos

del acuífero y la ausencia de material filtrante permiten el acceso de todo tipo de contaminantes al subsuelo y su rápida propagación.

Es por ello que este proyecto pretende aportar información de la importancia de este tipo de contaminación.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la contaminación del suelo por metales ocasionada por la lixiviación de las pilas y baterías.

Objetivos específicos

- 1) Montar un modelo experimental para probar la contaminación del suelo por lixiviados de pilas y baterías.
- 2) Determinar la concentración de metales (Cd, Hg, Mn, Zn, Ag, Li, Ni) en las muestras de lixiviados generados en el modelo experimental y en las muestras de suelo.
- 3) Evaluar la contaminación del suelo muestreado debido a lixiviados de diferentes tipos de pilas y baterías.

1.0 Generalidades

1.1 Clima

El 99% de la superficie del estado de Quintana Roo presenta clima cálido subhúmedo y el 1% cálido húmedo, localizado en la isla de Cozumel, como se puede apreciar en la imagen 1.

La temperatura media anual del estado es de 26°C, la temperatura máxima promedio es de 33°C y se presenta en los meses de abril a agosto, la temperatura mínima promedio es de 17°C durante el mes de enero.

La precipitación media estatal es alrededor de 1 300 mm anuales, las lluvias se presentan durante todo el año, siendo más abundantes en los meses de junio a octubre.

El clima cálido subhúmedo favorece el cultivo de caña de azúcar, chile jalapeño, maíz, arroz, hortalizas y frutales como chicozapote, naranja, toronja, papaya, limón agrio, mango y piña entre otras (INEGI, 2013).

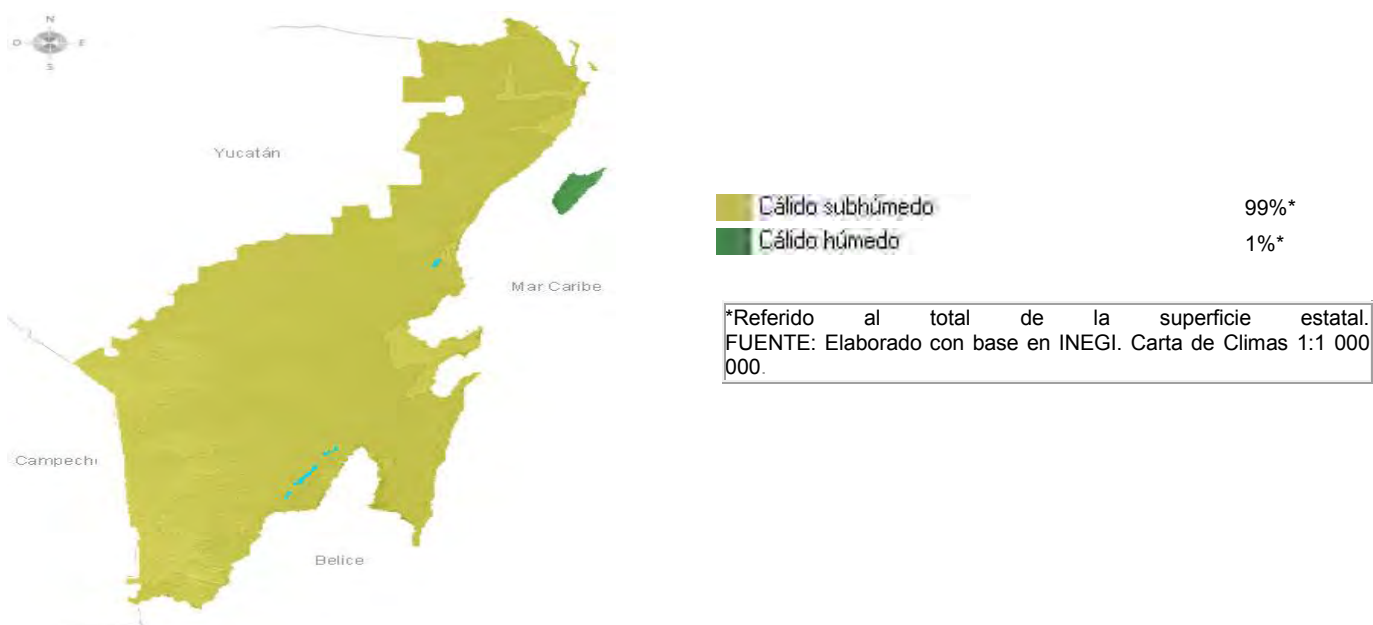


Imagen 1.2 Fuente: (INEGI, 2013)

1.2 Fisiografía

Nuestro país se divide en quince provincias fisiográficas; cada provincia tiene sus propias características geológicas y morfológicas. Quintana Roo está enclavado en la provincia fisiográfica XI Península de Yucatán, la cual consiste en una gran plataforma de rocas calcáreas marinas que ha venido emergiendo del mar Caribe desde hace millones de años. Esta provincia comprende a su vez tres subprovincias: 1) Carso y Lomeríos de Campeche, 2) Carso Yucateco y 3) Costa Baja de Quintana Roo (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biología, Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011).

Nuestro lugar de muestreo se encuentra en la Costa Baja de Quintana Roo Como se puede observar en el mapa de la imagen 3, tomando como referencia el poblado de Bacalar.

La costa Baja de Quintana Roo se extiende a lo largo del borde oriental; se caracteriza por su relieve escalonado que desciende de poniente a oriente, con reducida elevación sobre el nivel del mar. A lo largo de su borde sur y sur oriental circula el Río Hondo. En esta subprovincia existen grandes cenotes, como el Cenote Azul; varias lagunas: Bacalar, San Felipe, La Virtud, Chile Verde y Laguna Guerrero, entre otras, y vastas áreas inundables, algunas permanentes casi todo el año (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología, Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)



Imagen 1.2 Fuente: (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)

1.3 Hidrología subterránea

De acuerdo a (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)el acuífero de Quintana Roo es de alta permeabilidad en la mayor parte de la entidad, excepto en su área suroeste, que es de permeabilidad media, así como en una pequeña franja al norte. Se trata de un acuífero de tipo freático, es decir, de poca profundidad, con características hidráulicas heterogéneas. La mayor parte de la superficie estatal es de llanuras con notable desarrollo cárstico, que deja al descubierto los cenotes; en tanto que en el área de lomeríos la red de drenaje sub- terráneo está menos desarrollada y no se observa desde la superficie.

Dadas las características geológicas y topográficas de la región, el uso de las aguas superficiales para abastecimiento público es poco significativo, ya que representa solamente 0.2 % de la extracción anual, y el restante 99.8 % proviene de fuentes subterráneas, 2 640 pozos, también conocidos como aprovechamientos. En Quintana Roo existen tres acuíferos para la administración del agua de acuerdo con la división nacional, pero para fines prácticos, se considera como uno solo, del cual se extrae 100 % de agua subterránea para todos los usos (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011).

1.4 Geohidrología.

Existen cuatro zonas geohidrológicas en el estado de Quintana Roo:

1. Cerros y valles
2. Cuencas escalonadas
3. Planicie interior
4. Costas bajas.

1. *Cerros y valles.*

Esta zona se encuentra al suroeste del estado en los municipios Othón P. Blanco, José María Morelos y Felipe Carrillo Puerto, y continúa en los estados de Campeche y Yucatán; representa 16.3% de la superficie estatal.

Por su mayor elevación y relieve es la más compleja, está conformada por rocas calizas y dolomías del Paleoceno y Eoceno con alto grado de fracturamiento y disolución, presenta lomeríos alineados, una altura que va de 60 a 70 metros y en

ocasiones rebasa los 200 metros sobre el nivel del mar (msnm). El acuífero en esta zona es libre y el agua que se extrae es para abastecimiento público y uso agropecuario. La dirección del flujo subterráneo de agua es hacia el este y norte; el acuífero tiene un espesor medio de 80 m, que disminuye en la misma dirección que el flujo; su profundidad es de 50 a 100 metros. El agua es de buena calidad, pero en la parte suroeste se encuentran calizas con intercalaciones de margas y yesos pertenecientes a la formación Icaiché, que le dan un sabor amargo y no apto para el consumo humano.

2. Cuencas escalonadas.

Zona geohidrológica ubicada al sureste del estado, abarca desde el norte de la Bahía del Espíritu Santo hasta los límites con el país de Belice, su superficie comprende 15.1% del estado; colinda al norte con la planicie interior, al este con el mar Caribe y la zona Costas bajas, al sur con Belice y con las Costas bajas y al oeste con la zona Cerros y valles. En esta zona se encuentran los municipios Othón P. Blanco, Felipe Carrillo Puerto y Solidaridad. Está conformada por rocas calizas de un color blanco del Paleoceno, Mioceno (formación Estero Franco) y Terciario superior, con finas láminas de yeso llamadas localmente sascab. Un sistema de fallas en dirección noreste-suroeste ocasiona una gran fractura y una serie de escalones orientados hacia esa misma dirección, además, las rocas tienen una gran disolución, que es característica de las calizas. En esta zona, el acuífero también es de tipo libre y el agua extraída se destina para agua potable, usos agropecuarios y servicios, y se considera un acuífero subexplotado. El flujo del agua subterránea se dirige hacia el este, tiene una profundidad promedio de entre 20 y 50 m, aunque cerca de las costas es hasta de un metro, el espesor medio del acuífero es de 50 metros. El agua extraída es de buena calidad, sin embargo existen fuentes contaminantes, como las industrias y las actividades agrícolas, también influyen el uso de agroquímicos y las descargas domésticas clandestinas.

3. Planicie interior.

Esta zona se encuentra al norte del estado, en los municipios de José María Morelos, Felipe Carrillo Puerto, Solidaridad, Lázaro Cárdenas, Benito Juárez e Isla Mujeres con una extensión que equivale a 41.1 % de la superficie estatal. Colinda al norte con la zona Costas bajas, al este con el mar Caribe y Costas bajas, al sur con las zonas Cuencas escalonadas, Cerros y valles, y al oeste continúa en el estado de Yucatán. Está formada por rocas calizas de origen marino pertenecientes a la formación Felipe Carrillo Puerto de edad Mioceno superior-plioceno, también se encuentran rocas del Terciario superior. Las calizas presentan gran fracturamiento, alta disolución y permeabilidad, por lo que constituye un buen acuífero. El acuífero es libre y se encuentra subexplotado; la dirección del flujo del agua subterránea es

hacia el este en su parte media, al oeste cerca de Yucatán y al norte en los municipios de Lázaro Cárdenas e Isla Mujeres. Tiene una profundidad de 20 a 50 metros hacia su interior y disminuye a menos de un metro en las costas; su espesor medio es de 19 metros. El agua es de buena calidad, excepto en las costas, donde los sólidos disueltos muchas veces rebasan las 4 000 partes por millón.

4. Costas bajas

Se localiza en los alrededores de las bahías de Chetumal, Espíritu Santo y Ascensión, también comprende el área de costa de Playa del Carmen hasta Cancún y la costa norte del estado; colinda al sur con las Cuencas escalonadas y al norte con la Planicie interior. Abarca 27.1 % de la superficie del estado. Está compuesta por calizas del Mioceno, Terciario superior y del Cuaternario; incluye depósitos recientes sin consolidar, tales como arenas de playa. Estas zonas son de alta permeabilidad, lo que se manifiesta en la formación de una delgada capa de agua dulce sobre la salada. Hay un acuífero libre que sirve para la extracción de agua para uso doméstico y se encuentra en condición de equilibrio; su flujo va en dirección a las costas y bahías, y tiene una profundidad de cinco a diez metros.

Es la zona más crítica del estado, ya que presenta las condiciones más adversas del medio acuífero, como la alta permeabilidad de las calizas y el delgado espesor del agua dulce (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología, Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)

El rancho “El manantial” se ubica en la Zona de Cerros Y Valles. El trabajo citado fue realizado antes de que Bacalar se considerara municipio por lo tanto en esta ocasión lo incluimos en el municipio de Othón P. Blanco municipio al cual pertenecía rancho El Manantial. .

En Quintana Roo los problemas relacionados con el agua subterránea son principalmente de calidad y no de cantidad, debido a la contaminación por sustancias químicas o por microorganismos a causa de la actividad humana, así como debido a la interferencia en la circulación natural del flujo por el bombeo de las aguas subterráneas. El acuífero de Quintana Roo es altamente vulnerable a la contaminación, debido al gran fracturamiento del suelo y la abundancia de oquedades en las rocas, su alta conductividad hidráulica, el escaso espesor de los suelos y de la zona no saturada propician la casi inmediata respuesta del medio hidrogeológico al agente externo (aguas residuales, agroquímicos, afluentes industriales y materia orgánica); el acuífero es susceptible a la degradación por la intrusión salina provocada por cualquier variación en las condiciones de flujo del

agua. (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)

1.5 Tipo de suelo.

En la Península de Yucatán los mayas han dado nombre a los distintos tipos de suelos, su forma de nombrarlos y clasificarlos también ha sido de gran utilidad y es de uso común (Imagen 1.5).

En Quintana Roo los suelos son importantes para las actividades agrícolas, ganaderas y forestales así como para el turismo, urbanismo y recreación. Se trata de suelos jóvenes, algunos poco desarrollados, y la mayoría de poca profundidad; el grupo predominante son los leptosoles (lp).

En Quintana Roo existen doce de los treinta grupos de suelos principales, reconocidos por la Base Referencial Mundial para el Recurso del Suelo.

Cuatro grupos abarcan 85.58 % de la superficie estatal (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la ,Colegio de la Frontera Sur.

<i>Cuadro 1. Denominación maya de los cuatro principales suelos de Quintana Roo</i>		
Nombre maya	Base Referencial Mundial para el Recurso Suelo*	Características
<i>Tzek'el</i>	Leptosol, (lítico o réndzico)	Pedregoso. Roca dura continua a poca profundidad.
<i>Ak'alche</i>	Vertisol gléyico o gleysol vértico	Tierras bajas que se inundan. De propiedades gléyicas (respecto al color del suelo).
<i>Pus-lu'um</i>	<i>Phaeozem</i>	Suelos que no se inundan, situados en lomerío suave, con un horizonte superficial. Oscuro y generalmente fértil.
<i>K'ankab</i>	Luvisol crómico	Tierra bermeja. Hacen referencia al color rojo fuerte de todo el perfil del suelo.

Imagen 1.5 Fuente: (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)

El grupo predominante, abarca 58.8 % de la entidad. Son suelos jóvenes, cuya característica principal es la presencia de residuos de carbonatos mezclados con material mineral. Su coloración va del castaño oscuro al negro, bastante arcillosos, con profundidades no mayores a 25 cm desde la superficie, soportan vegetación de selva alta y mediana subperennifolia. La capa superficial es de color negro cuando está húmeda, y muchas veces tiene por encima una capa de hojarasca, por lo que sus contenidos de materia orgánica van de pobres a extremadamente ricos. La textura dominante es arcillosa. Se estructura en bloques subangulares, granulares y migajosos, que permiten un buen drenaje interno. Regularmente son muy fértiles, pero limita el uso su baja profundidad, principalmente aquellos de tipo lítico y con presencia de fragmentos de roca, acompañados de afloramientos rocosos (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología ,Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México., 2011)

2.0 Metodología

2.1 Sitio de muestreo

El sitio de muestreo se encuentra en rancho El Manantial frente a laguna Bonanza, en la latitud $18^{\circ}35'6.58''$ N y longitud $88^{\circ}26'34.04''$ O de acuerdo al software Google Earth (Imagen 2.1) en el municipio de Bacalar, Quintana Roo aproximadamente a 10 km de la cabecera municipal que lleva el mismo nombre y a 5 km del poblado de Xul Ha.

El tipo de suelo donde fue extraída la columna de muestras se encuentra en la clasificación de los Phaeozem.

El área de muestreo se eligió porque se consideró como un lugar de bajo impacto antropogénico en el suelo, lo cual es de gran importancia para el proyecto, pues esto evita interferencias en los análisis. Asimismo, de fácil acceso para toma de muestras.

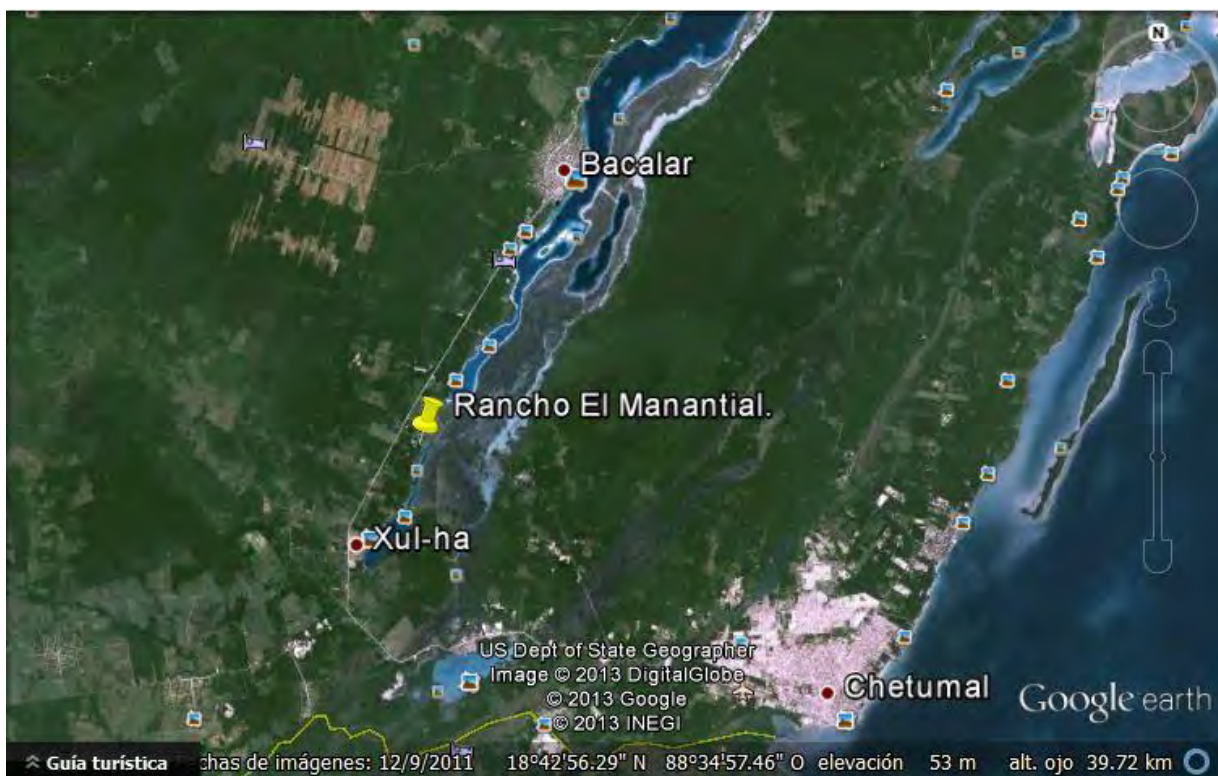


Imagen 2.1 Mapa de ubicación del sitio de muestreo

2.2 Extracción de columnas de suelo

Para extraer el suelo en columnas se adaptó el método monolitos (Tomás, Gracia Ruíz, & Arnáez Vadillo, 1987) el cual consiste en introducir cilindros del material deseado en el suelo con la finalidad de extraer muestras sin que éste sea alterado.

El método se adaptó usando tubo PVC sanitario de 4 pg de diámetro, 5 secciones de 1 m y donde cada cilindro se graduó en escala de 10 cm.

Los cilindros fueron enterrados en posición vertical hasta los 0.25 m de profundidad aproximadamente, con distancia de 1 m de separación entre sí. Para enterrarlos se golpeó con un marro en la parte superior usando una placa metálica circular de diámetro mayor al de los tubos, de tal manera que al golpear la fuerza aplicada sea uniforme en el perímetro evitando así que los tubos se rompieran (ver Imagen 2.2). Después de enterrar los cilindros se procedió a extraer las muestras cavando alrededor con utensilios de jardinería (pico, pala, etc.). Después de extraer las muestras, éstas se cubrieron en la parte inferior con malla mosquitera de número de apertura estándar y se aseguraron atando con hilos de seda para evitar que el suelo extraído no sea alterado durante su manipulación para el transporte al laboratorio. La misma malla no permite la salida de granos de suelo y sirvió como filtro.

2.3 Armado del dispositivo de captación de lixiviados.

Para montar el experimento se eligió el área de la Universidad de Quintana Roo más alejada de edificios y árboles, de fácil acceso para el monitoreo y segura para el monitoreo.

El dispositivo colector de lixiviados se armó utilizando material de PVC sanitario de plomería para hacer una reducción en el diámetro de los tubos de muestras, con el objetivo de aislar y poder captar los lixiviados generados hacia botellas de polipropileno instaladas en la parte inferior. Los cilindros armados fueron colocados en serie y asegurados en una base adaptada para sostenerlos en posición vertical. (Ver Imagen 2.3(a)). Se recolectaron pilas y baterías usadas entre el personal y alumnado de la Universidad, después fueron identificadas de acuerdo a sus

especificaciones en las cubiertas y clasificadas en 3 grupos los cuales son: pilas de botón (Tabla 2.3(a), pilas alcalinas (Tabla 2.3(b)) y baterías de celular (Tabla 2.3(c)).

Una vez clasificadas las pilas y baterías se colocó un tipo diferente en cada uno de los cilindros con las muestras de suelo, se colocaron 21 pilas de botón, 12 alcalinas y 7 baterías de celular. Se enumeraron los cilindros del 1 al 5 para su identificación:

Cilindro 1 Muestra de suelo expuesto a contaminación por pilas de botón.

Cilindro 2 Muestra de suelo expuesto a contaminación por pilas alcalinas.

Cilindro 3 Muestra de suelo expuesto a contaminación por baterías de celular.

Cilindro 4 Muestra de suelo sin exposición a contaminación.

Cilindro 5 Muestra de suelo sin exposición a contaminación.

Las muestras 1,2 y 3 fueron intemperadas durante 9 meses durante el periodo de 26 febrero a 26 noviembre de 2013 ya que estos meses abarcan la temporada de lluvias. Los lixiviados colectados en las botellas del dispositivo fueron extraídos cada mes, se retiró la botella con el lixiviado y se colocó una nueva en cada día de muestreo. Todas las muestras se almacenaron en refrigerador a una temperatura de 4°C hasta su procesamiento. Las muestras restantes fueron almacenadas en el laboratorio hasta su procesamiento para los análisis correspondientes. La muestra número 4 se usó para analizar y conocer las concentraciones de los metales en el sitio de muestreo y la muestra número 5 para determinar parámetros físicos.

Al finalizar el experimento se retiraron las pilas y baterías de los cilindros. Las muestras de suelo 1, 2 y 3 expuestas a contaminación, así como la muestra del cilindro 4 se transportaron al laboratorio para toma de submuestras y realizar los análisis correspondientes. Para este fin, los tubos fueron marcados y cortados para extraer tres capas de suelo de 0.015 m de espesor, a diferentes profundidades: 0.01-0.025, 0.115-0.13 y 0.235-0.25 m (Ver Imagen 2.3(b)).

Las muestras se colocaron en capsulas de porcelana con volumen de 125 mL previamente llevadas a peso constante y etiquetadas como se muestra en la Tabla 4.

2.4 Análisis en laboratorio

2.4.1 Determinación de parámetros físico-químicos del suelo

2.4.1.1 PH

Se pesó 1 gr de cada muestra de suelo (Tabla 2.4.1.1) en la balanza analítica marca AND modelo ER-120A con $\pm .1$ mg de variación. Para validar el método se procesó un triplicado de la muestra MS-3C. Después de pesar, las muestras se colocaron en vasos de precipitado de 100 mL marca PYREX previamente etiquetados, se les agregó 10 mL de agua desionizada para después agitar y dejar reposar durante 10 min antes de las lecturas (Hobart H., L. Merrit, & A. Dean, 1974).

Las lecturas se realizaron con un potenciómetro marca OAKTON calibrado con buffers de pH 7.0 y 4.0 a una temperatura de 25 °C.

2.4.1.2 Humedad

La humedad se determinó para las muestras de suelo intemperadas, realizando una adaptación del método AS-05 establecido en la NMX-021-SEMARNAT-2000. Las muestras se llevaron a peso constante calentando durante 24 h a una temperatura de 110 °C en estufa marca IMPERIAL V-LAB-LINE con información digital de la temperatura por ello se verificó la temperatura con termómetro marca Branram.

El porcentaje de humedad se calculó con la siguiente fórmula en el software Microsoft Excel 2010:

$$\theta g = \frac{(PB+Psh)-(PB+Pss)}{(PB+Pss)-PB} * 100$$

Dónde:

θg = Contenido de humedad expresado en porcentaje.

PB= Masa capsula (g)

Psh= Masa del suelo húmedo (g)

PB+Psh= Masa de la capsula + masa del suelo húmedo (g)

PB+Pss= Masa de la capsula + masa del suelo seco (g)

2.4.1.3 Porosidad y permeabilidad

La porosidad se calculó usando el promedio de las humedades calculadas para las muestras de suelo debido a que las 3 muestras se consideran como la misma área, para los cálculos se usó el método establecido en (Iturbe Argüelles & Silva Martínez, 1992) el cual establece que:

$$\Phi\% = \left(\frac{VP}{VT} \right) * 100$$

Dónde:

$\Phi\%$ = Porosidad expresada en porcentaje.

VP = volumen poroso (volumen de agua retenida en el suelo)

VT = volumen total (volumen muestra de suelo)

Para determinar la permeabilidad se armó un permeámetro en el laboratorio con la muestra de suelo en el Cilindro 5. El permeámetro se armó colocando una jarra cuadrada de 2 L con un volumen de agua de 300 mL a una altura de 0.75 m, la muestra de suelo se colocó por debajo de la jarra en un soporte universal de tal manera que al dejar fluir el agua, ésta se dirija al cilindro de suelo y por debajo de la muestra se colocó un embudo de porcelana para captar en un vaso de precipitado de 500 mL. Se dejó pasar 300 mL de agua a través de la columna de suelo mientras se medía el tiempo por cada 50 mL, esto para calcular el caudal (Q) (Fig. 1) el cual se necesitó para los cálculos con la ley de Darcy (Iturbe Argüelles & Silva Martínez, 1992) la cual establece la siguiente fórmula:

$$Q = k * S * \frac{\Delta h}{\Delta L}$$

Dónde:

Q= caudal

K= Permeabilidad

S= Sección del permeámetro

Δh = Diferencia de potencial.

ΔL = Altura de columna de suelo.

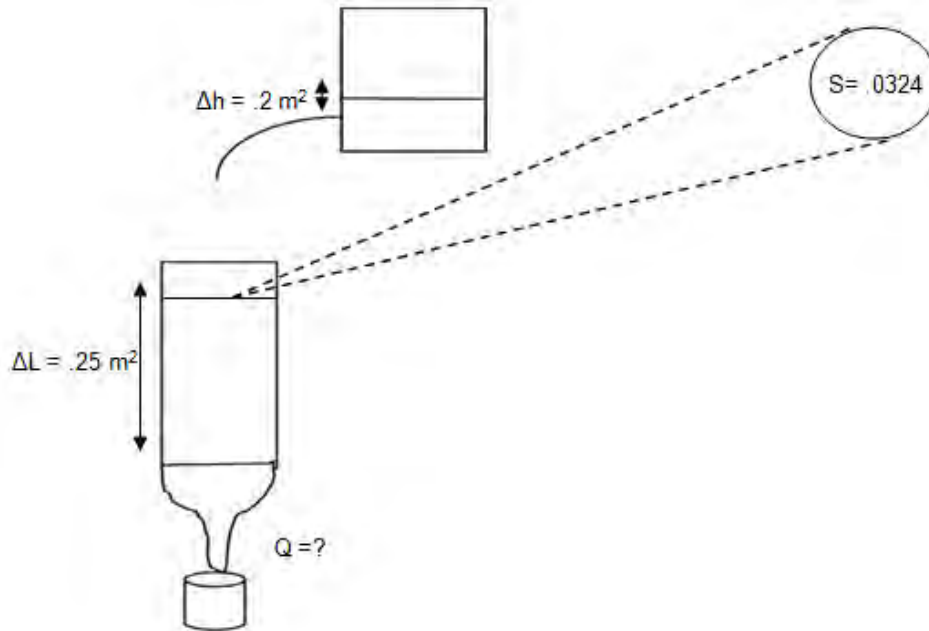


Imagen 5 Esquema del permeámetro

2.4.2 Determinación de metales en muestras de suelo y lixiviados

2.4.2.1 Proceso de lavado de materiales

Todo el material utilizado se lavó de acuerdo al instructivo IT-QU04 (Zavala Mendoza I.), que consiste en lavar con solución diluida de EXTRAN neutro, posteriormente fue sumergido en solución de ácido nítrico grado EAA marca J.T Baker lote J11046 al 5% durante 24 hrs. Después el material se retiró del ácido y fue enjuagado con agua destilada, por último el material se dejó escurrir para su secado al ambiente. Éste procedimiento se realizó cada vez que se usaba el material.

Para este estudio, se evitó el uso de materiales metálicos.

2.4.2.2 Acondicionamiento de Muestras

Las muestras de lixiviados y suelos fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, previo a la lectura se realizó un pretratamiento para cada matriz: lixiviados y suelo.

Las muestras de lixiviados fueron tratadas como aguas residuales de acuerdo al método descrito en la NMX-AA-051-SCFI-2001. Las muestras se sacaron del refrigerador y fueron templadas durante 2 h y fueron homogeneizadas por agitación para no dejar ningún sólido adherido al frasco contenedor.

Las muestras de suelo (muestras usadas para determinación de humedad) se secaron en estufa a 110°C durante 24 h, después de enfriarse se trituraron en un mortero de porcelana y se redujo el tamaño de partícula de cada muestra de suelo con un tamiz casero de plástico con apertura estándar, luego se redujo a un tamaño de partícula más pequeño con un tamiz de acero inoxidable con apertura de 149

micrones Certificado No. QSC4284 marca Montiel Inoxidables México y cada muestra fue almacenada en bolsas de polipropileno con cierre hermético etiquetadas, hasta su procesamiento.

2.4.2.3 Procedimiento de Digestión de Muestras

Para las muestras de lixiviados se adaptó el método descrito en la NMX-AA-051-SCFI-2001 usando parrillas de calentamiento, el procedimiento fue de la siguiente manera: se tomó 50 mL de cada muestra midiendo con probetas de 50 mL marca PYREX, también se prepararon 4 Blancos de tratamiento tomando 50 mL de agua desionizada, posteriormente se colocaron en vasos de precipitado de 100 mL previamente etiquetados como se muestra en la Tabla 2.4.2.3. Los vasos con muestras y blancos de tratamiento se colocaron en las parrillas de calentamiento previamente instaladas en campana de extracción de vapores. Con una Micropipeta automática 5-1000 μ L marca Science MED se tomó 3 mL de ácido nítrico concentrado (grado EAA marca J.T Baker, Lot. J11046) para agregar en cada muestra. Se calentaron las muestras a temperatura máxima durante 3 h evitando la ebullición, hasta que se obtuvo un volumen de 5 mL aproximadamente, Después las muestras se enfriaron por 30 min y se les agregó 5 mL más de ácido nítrico concentrado, los vasos se cubrieron con vidrios de reloj y nuevamente fueron colocados en la parrilla. La digestión fue detenida cuando hubo reflujo de vapores y las muestras presentaban una apariencia cristalina, se dejaron enfriar alrededor de 30 min y se filtraron con papel filtro Whatman No. 2 con embudos de polipropileno, los cuales fueron colocados en los matraces de 25 mL marca PYREX clase A con tolerancia ± 0.05 . Se aforaron con solución de ácido nítrico al 5% (grado EAA marca J.T Baker, Lot. J11046) y finalmente para su almacenamiento, las muestras se colocaron en tubos de ensayo de 25 mL con tapa de rosca, previamente marcados con los códigos correspondientes.

El hidrolizado de muestras de suelo se llevó a cabo siguiendo las indicaciones del manual del microondas Microwave 3000 marca Perkin Elmer (Stephen J. Mangum, 2009). Se realizó en 3 lotes de 8 muestras, blancos y material de referencia certificado de sedimento marino MESS-3 y PACS-2 marca NRC-CNRC.

Los tubos para horno de microondas fueron enjuagados con agua destilada, se dejaron escurrir por 2 h, luego a cada uno se les agregó 5 mL de ácido nítrico concentrado grado EAA marca J.T. Baker lote UN-2031, después se metieron en el horno de microondas por 50 min (programa "cleaning" del equipo) a una temperatura de 160°C con una presión de 30 bar como máximo, con aumento de 0.5 bar/s, después de sacar del horno para retirar el ácido se enjuagaron con agua destilada.

Se pesó 0.2 g de cada muestra de suelo, triplicados de muestras y de material de referencia certificado, esto se llevó a cabo en una balanza analítica marca SARTORIUS Modelo BL 210 S fecha de calibración 2013/08/09 informe MA-M0405/13. Después cada muestra fue colocada en los tubos contenedores para el horno de microondas previamente etiquetados. Se agregó una mezcla de ácidos fuertes 9 mL de HNO₃ lote UN-2031 y 3 mL de HCL lote E26057 ambos marca J.T Baker y se dejaron en pre digestión por 24 h. Después se colocaron los tubos contenedores en sus chaquetas (protectores resistentes a la presión y temperatura), se colocaron en el carrusel y finalmente éste se colocó en el horno de microondas. Se eligió el programa para digestión de muestras de suelo con una duración de 80 min con temperatura máxima de 200 °C y presión de 40 bar con incremento de 0.5 bar/s. Al finalizar, el hidrolizado se retiró del carrusel para dejar enfriar las muestras en la campana de extracción de gases, después cada muestra fue colocada en los matraces volumétricos de 25 mL clase A ± 0.04 mL marca BLAU BRAND DURAN ± 0.02 mL previamente identificados. Las muestras se aforaron con agua destilada. Posteriormente se filtraron con papel filtro marca WHATMAN No. 50 en viales y se vertieron dejando pasar todo el contenido del matraz, se dejaron los embudos de papel en filtración lenta por 24 h. Todas las muestras, blancos y material de referencia certificado se colocaron en tubos de polipropileno NALGENE de 25 mL con tapa del mismo material.

2.4.2.4 Determinación de metales

2.4.2.4.1 Preparación de curvas de calibración

Para las curvas de calibración de los metales pesados se usaron soluciones estándar de 1000 ppm para cada elemento que a continuación se enlistan:

-Cd marca ULTRA SCIENTIFIC, lote J011036.

-Mn marca HYCEL lote 166937.

-Zn marca J.T. BAKER, lote H32645.

-Ag marca MERCK, lote HC244341.

-Li marca HYCEL de México S.A. de C.V., lote 103577.

-Ni marca J.T. BAKER, lote J04588

A partir de la solución estándar de 1000 ppm, se tomó 5 mL con Micropipeta automática 1000 μ L marca Science MED y se colocó en los matraces de 50 mL para aforar con HNO₃ 5% grado EAA marca J.T Baker lote J11046, esta solución tiene una concentración de 100 ppm.

Para Hg se preparó una solución de 100 ppb. Se tomó 0.5 mL con micropipeta automática de 1000 μ L marca EPPENDORF a partir de la solución de 100 ppm marca ULTRA SCIENTIFIC LOTE J01211, se colocó en el matraz de 50 mL y se aforó con el HNO₃ 5%, esta solución tiene una concentración de 1000 ppb, a partir de ella se tomaron 5 mL con la micropipeta de 5000 μ L , se colocó en matraz de 50 mL y se aforó de nuevo con HNO₃ 5%, esta solución tiene una concentración de 100 ppb.

Las curvas de calibración se prepararon tomando alícuotas de la solución estándar de 100 ppm señaladas en la tabla correspondiente para cada metal Litio (Tabla

2.4.2.4.1(a) a 2.4.2.4.1(f)), las cantidades se tomaron usando micropipetas automáticas de 1000 y 5000 μL marca EPPENDORF dependiendo de los volúmenes necesarios, se colocaron en matraces de 25 mL marca PYREX clase A ± 0.03 mL previamente etiquetados con su número correspondiente después se aforaron con el HNO_3 5%. Para el caso del Hg se preparó a partir de la solución de 100 ppb (Tabla 12).

2.4.2.4.2 Proceso de oxidación para análisis de Hg

Curvas de calibración de mercurio, muestras, blancos y material de referencia certificado se sometieron a un tratamiento de oxidación previo a las lecturas en el equipo de absorción atómica,

Para las curvas de calibración se colocaron las diluciones preparadas en matraces Erlenmeyer de 125 mL con su respectiva etiqueta se les agregó 3 mL de permanganato de potasio (KMnO_4) 5% marca FERMONTE lote 006306 y se dejaron reposar por 30 min.

Para muestras, blancos y MRC se tomó 10 mL de cada solución en vasos de pp de 125 mL, se procedió a agregar 1.5 mL de KMnO_4 5% y se dejaron reposar 30 min.

Posteriormente se redujo el exceso de permanganato con solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{H}_2\text{NO}_2\text{HCl}$) 50% marca Aldrich lote MKBH2409V, agregando gota a gota hasta que las muestras se decoloraron y se dejaron reposar por 15 min antes de la lectura.

2.4.2.4.3 Lecturas en equipo de absorción atómica

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) marca GBC modelo Avanta PM; con los siguientes accesorios.

I.- Quemador de Flama. Lecturas en concentración de ppm: aplicable para determinación de Cd, Mn, Zn, Ag, Li y Ni.

II.- Generador de Hidruros GBC HG-3000. Lecturas en concentración de ppb: aplicable para determinación de Hg, pero por cuestiones de unificación de unidades se convierten a ppm.

Para la operación del equipo se siguió el procedimiento descrito en el método ET-QU03 (Zavala Mendoza I. , 2007) para los metales leídos con flama y el método ET-QU05 (Zavala Mendoza, 2013) para el generador de hidruros. En estos métodos también se establecen los parámetros de ajuste para cada elemento como se muestra en la Tabla 2.4.2.4.3.

2.5 Aseguramiento de la calidad

Como parte del control de calidad se analizaron curvas de calibración, un triplicado de dos tipos de material de referencia certificado (MRC) para cada matriz, un blanco por cada lote de 5 muestras para lixiviados y uno por cada 8 para suelos, un triplicado de solución de chequeo para cada analito y un triplicado de una muestra elegida al azar por cada lote de 10 muestras.

La solución de chequeo tiene una concentración igual a un punto intermedio de la curva de calibración. Para evaluación del control de calidad se establecieron criterios de aceptación para los parámetros medidos con el fin de asegurar la veracidad de los resultados de los análisis realizados: Curvas de calibración con

valor de $r^2 \geq 0.990$, para MRC y soluciones de chequeo se estableció un porcentaje de recuperación (%R) entre 85 - 110%, el análisis de réplicas de curvas de calibración, triplicados de MRC y muestras al azar con un coeficiente de variación (CV) de 10% como máximo y blancos con valores cercanos a cero.

Para el análisis de Cd, Ag, Zn y Ni en lixiviados se usó material de referencia certificado (MRC) marca ERA lote P191-740A con fecha de caducidad mayo de 2011, solución lista para usarse. Para Litio se preparó un MR a partir de una solución de 1000 ppm marca HYCEL DE MÉXICO S.A. DE C.V. LOTE 103577. Para análisis de Hg se usó un MRC marca ERA lote P175-514 fecha de caducidad diciembre de 2012. Para Mn no se usó MRC.

Para el análisis de suelo se usó MRC de sedimento marino MESS-3 y PACS-2 marca NRC-CNRC CANADA fecha de caducidad agosto 2012.

Ver valores certificados de concentración para los MRC en Tabla 4.4.

Para el MRC ERA 740A se tomaron 5 mL directamente de su contenedor con Micropipeta EPPENDORF RESEARCH de 5000 μ L y se leyeron directamente en el equipo (Tabla 4.4). El MRC ERA 514 de 1.97 (μ g/L) para Hg se preparó el 27 de febrero de 2014 a partir de la solución madre de 19.7 μ g/L (ppb), de la cual se tomó 10 ml con pipeta volumétrica marca PYREX clase A con tolerancia de ± 0.03 mL serie CC 38097 y se aforó con ácido nítrico al 5% en matraz volumétrico de 100 mL Clase A marca PYREX con tolerancia de ± 0.08 mL serie CE63057 y número de calibración MA-V0D687/13, esta solución tiene una caducidad de 3 a 6 meses de su fecha de preparación.

Las soluciones de chequeo se prepararon a partir de las mismas soluciones estándar de las cuales se prepararon las curvas de calibración (Tabla 4.4).

Los triplicados seleccionados para lixiviados fueron de la muestra ML-6 y ML-12 y para suelo fueron MSB-2 y MS-2B.

Tabla 4.4 Valores certificados de MRC y concentraciones de soluciones de chequeo preparadas				
			MRC para sedimento marino (mg/kg)	
Metal	Solución de chequeo (ppm)	MRC ERA-740A(µg/mL)	MESS-3	PACS-2
Li	3.50	1.5000	73.6	32.2
Cd	0.80	0.1500	0.24	2.11
Mn	2.00	----	324	440
Zn	1.00	0.6530	159	364
Ni	4.00	0.5910	46.9	39.5
Ag	3.50	0.1020	0.18	1.22
			MRC para sedimento marino (mg/kg)	
Metal	Solución de chequeo (ppb)	MRC ERA-514 (µg/L)	MESS-3	PACS-2
Hg	3.0000	1.9700	0.091	3.04

Se prepararon 3 curvas de calibración para cada metal con la finalidad de calcular los límites de detección y cuantificación del método y del equipo espectrofotómetro de absorción atómica. Para Li y Hg se prepararon 10 curvas de calibración.

Todos los parámetros se calcularon en MICROSOFT EXCEL versión 2013.

2.6 Análisis de datos

2.6.1 pH

Se calculó el valor promedio de pH obtenido en cada profundidad de suelo y se comparó con el valor normal para determinar si el pH del suelo fue afectado por la contaminación de las pilas y baterías.

Se hizo un ajuste lineal y se calculó el coeficiente de correlación de Pearson, el cual establece el siguiente enunciado matemático " $0 \leq r \leq 1$ " en valores absolutos ya que r oscila entre -1 y 1, el signo indica si son directa o inversamente proporcionales. Para que dos variables estén fuertemente relacionadas se debe cumplir $0.5 \leq r \leq 1.0$ tomando en cuenta el valor absoluto (Nieves Hurtado & Domínguez Sánchez, 2010)

El ajuste lineal y el cálculo de correlación lineal de Pearson se realizaron en MICROSOFT EXCEL versión 2013 para cada columna de suelo, esto con el fin de hallar el modelo matemático que describe el comportamiento del pH respecto a la profundidad y determinar si existe una relación fuerte entre estos parámetros.

2.6.2 Humedad

Se realizó un análisis de varianza de un factor con la herramienta análisis de datos de MICROSOFT EXCEL versión 2013 para determinar si existe variación en la humedad a diferentes profundidades.

2.6.3 Metales pesados

2.6.3.1 Metales pesados en lixiviados

Se realizó un análisis descriptivo y graficas de dispersión en MICROSOFT EXCEL versión 2013 para conocer máximo, mínimos y comportamiento de los niveles de metales encontrados.

2.6.3.2 Metales pesados en suelos

Se compararon los niveles de metales reportados con los resultados de la muestra de suelo sin exposición a contaminación para determinar si hubo alteración en las concentraciones de los analitos. Se usó la herramienta prueba T de student para dos muestras pareadas en MICROSOFT EXCEL versión 2013.

Se aplicó el mismo análisis matemático usado en el análisis de datos de pH para evaluar el comportamiento de los niveles de metales detectados en las tres profundidades.

2.6.4 Aseguramiento de la calidad

El análisis estadístico de curvas de calibración, de MRC, muestras al azar y cálculos de límites detección y cuantificación se realizaron en MICROSOFT EXCEL versión 2013. Los análisis estadísticos de soluciones de chequeo y valores de R^2 los proporciona el software del equipo espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC.

3.0 Resultados

3.1 Resultados de parámetros físico-químicos del suelo

3.1.1 pH

En la tabla 3.1.1 se reportan los valores obtenidos de pH para las muestras de suelo 1 a 4 a diferentes profundidades. Puede observarse que el valor máximo aparente de 8.68 se encontró en la muestra del cilindro 2 a la profundidad de 0.25 m la cual fue expuesta a contaminación por pilas alcalinas y el valor mínimo aparente de 8.20 se encontró en la muestra del cilindro 4 la cual no fue expuesta a contaminación.

Profundidad	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Cilindro 4
0.025	8.36	8.54	8.34	8.20
0.13	8.35	8.52	8.36	8.54
0.25	8.59	8.68	8.50	8.56

Los promedios de pH obtenidos por muestra de suelo son los siguientes:

Cilindro 1 $P_1 = 8.4333$

Cilindro 2 $P_2 = 8.5800$

Cilindro 3 $P_3 = 8.4000$

Cilindro 4 $P_4 = 8.4333$

No se encontró afectación en el pH a causa de la contaminación por las pilas de botón ya que $P_1 = P_4$.

En la muestra del cilindro 2 se observa una moderada afectación en el pH ya que $P_2 > P_4$ por lo tanto la contaminación por pilas comunes si afectó el pH del suelo aumentándolo 0.146 unidades.

En el promedio de la muestra del cilindro 3 se encontró una mínima disminución en el pH de 0.0333 unidades.

Los modelos que describen el comportamiento del pH en cada columna de suelo son los siguientes:

Cilindro 1: $y = 1.0454x + 8.2922$, $r_1 = 0.8668$

Cilindro 2: $y = 0.6391x + 8.4937$, $r_2 = 0.8252$,

Cilindro 3: $y = 0.7219x + 8.3025$, $r_3 = 0.9322$,

Cilindro 4: $y = 1.5661x + 8.2219$, $r_4 = 0.8714$.

Los coeficientes de correlación de Pearson (r_{1-4}) son positivos y se encuentran en el rango $0.5 \leq r_1, r_2, r_3, r_4 \leq 1.0$ por lo tanto estos parámetros están fuertemente relacionados y se comportan directamente proporcionales, esto quiere decir que el pH se incrementa con relación al aumento de profundidad.

3.1.2 Humedad

En la tabla 3.1.2(a) se presentan los porcentajes de humedad a diferentes profundidades en las muestras de suelo intemperadas. El máximo porcentaje aparente de humedad 70.88% se encontró a la profundidad de 0.025 m en la muestra del cilindro 3 y el mínimo aparente 45.90% a la profundidad de 0.25 m en la muestra del cilindro 2. Se puede observar que el comportamiento aparente de la humedad es inversamente proporcional a la profundidad pero el análisis estadístico, ANOVA de un factor, demuestra que no existen diferencias significativas entre los valores, con $F = 0.7946$ menor al valor crítico $F = 5.1432$ con un 95% de confianza (tabla 3.1.2 (b)).

Tabla 3.1.2(a) % de humedad de muestras de suelo intemperadas			
Profundidad (m)	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3
0.025	69.32	62.75	70.88
0.13	67.89	60.60	69.00
0.25	51.84	45.90	56.15

Tabla 3.1.2(b) Análisis de varianza						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	128.5035	2	64.2517	0.7946	0.4941	5.1432
Dentro de los grupos	485.1369	6	80.8561			
Total	613.6405	8				

3.1.3 Porosidad y permeabilidad

El porcentaje de porosidad calculado para el suelo es de 56.79% y la permeabilidad es de 8.34 m/día.

3.2 Resultados de análisis de metales

3.2.1 Resultados del análisis en lixiviados

En la Tabla 3.2.1 se presentan las concentraciones de metales pesados obtenidas en las muestras de lixiviados generados por mes, donde se observa que únicamente el mercurio presenta valores en concentración, con un máximo de 0.0035 µg/ml en el mes de mayo, en lixiviados generados por pilas de botón (Cilindro 1) y un valor mínimo de 0.0007 µg/ml en lixiviados generados en los meses de marzo y septiembre por baterías de celular (Cilindro 3).

También se presenta en la misma tabla los meses donde no se obtuvo muestra de lixiviados por cilindro. Para la muestra de suelo expuesta a contaminación por pilas de botón (Cilindro 1) se generaron lixiviados en la mayoría de los meses con excepción de abril, octubre y noviembre; para la muestra de suelo expuesta a contaminación por pilas comunes (Cilindro 2) se generaron lixiviados en marzo,

mayo y junio; en la muestra de suelo expuesta a contaminación por baterías de celular (Cilindro 3) en la mayoría de los meses con excepción de abril, julio, octubre y noviembre.

En las figuras 3.2.1 se presentan las gráficas de niveles de Hg en lixiviados durante los meses de estudio y para cada cilindro expuesto. Se observa que para los cilindros 1 y 3, la concentración de Hg es más alta en el mes de mayo. Para el cilindro 2 se aprecia nivel más alto de Hg en el mes de junio.

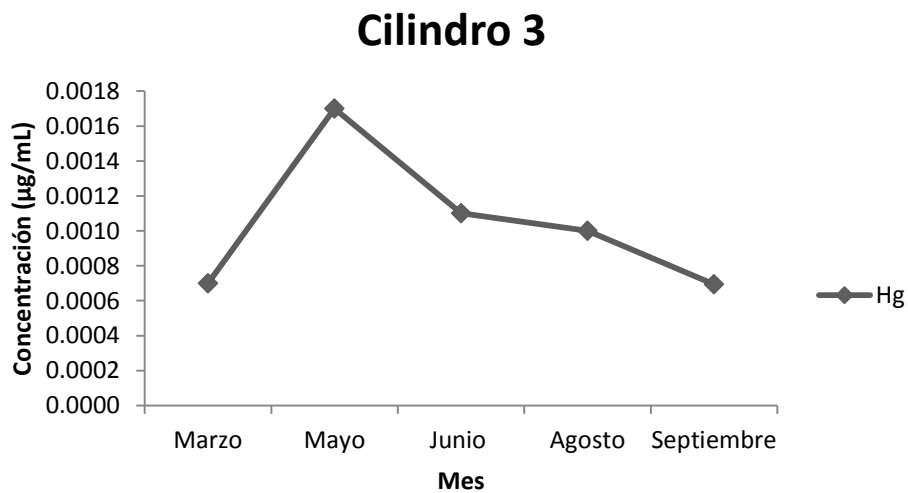
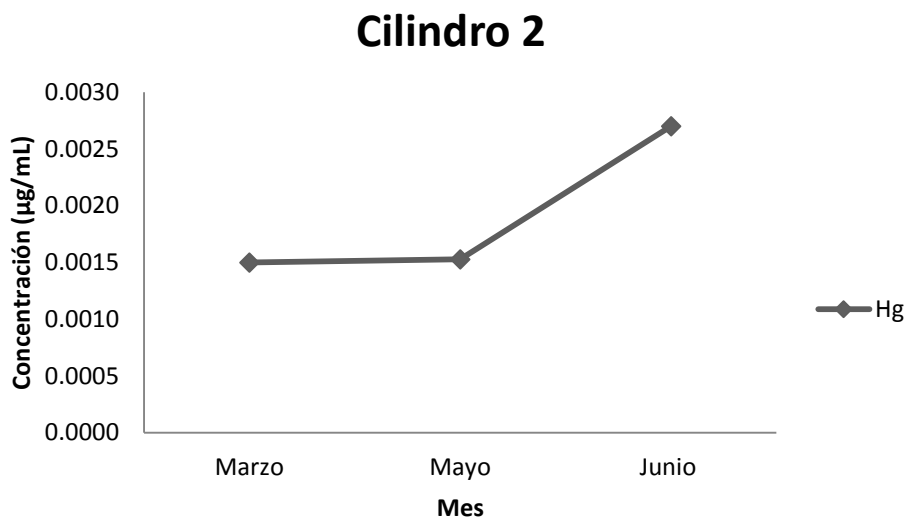
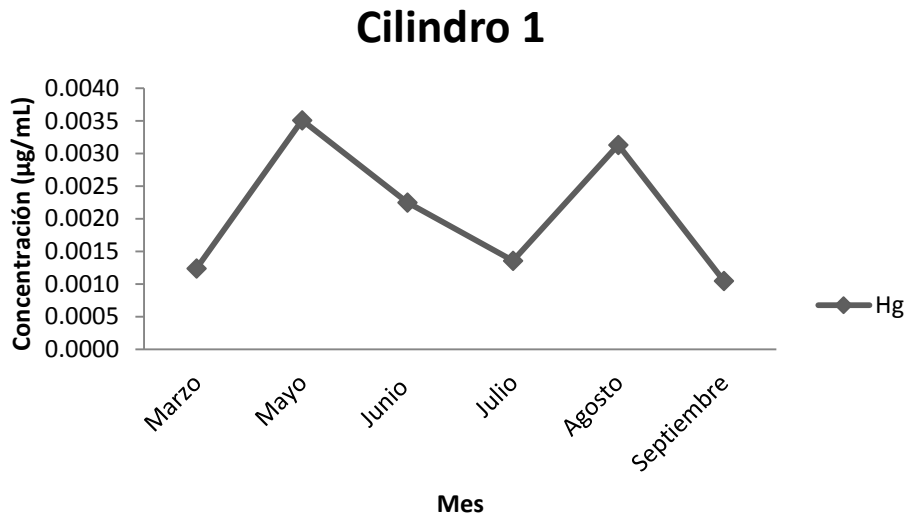
Tabla 3.2.1 Concentración de metales en muestras de lixiviados de pilas y baterías producidos de febrero a noviembre de 2013 (µg/ml)

Tabla 3.2.1 Concentración de metales en muestras de lixiviados de pilas y baterías producidos de febrero a noviembre de 2013 (µg/ml)																					
Cilindro 1								Cilindro 2								Cilindro 3					
Mes	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag
Marzo	0.0012	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0015	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0007	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Abril	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.
Mayo	0.0035	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0015	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0017	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Junio	0.0022	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0027	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0011	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Julio	0.0013	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.
Agosto	0.0031	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	0.0010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Septiembre	0.0010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	0.0007	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Octubre	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.
Noviembre	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.	S.M.L.

N.D. No Detectado

S.M.L Sin Muestra de Lixiviado

Fig. 3.2.1 Niveles de Hg en lixiviados de los meses generados



3.2 Resultados de análisis en muestras de suelo

En la tabla 3.2.2 se reportan las concentraciones de metales pesados en las muestras de suelo intemperadas y la muestra de suelo sin exposición a contaminación. Se puede observar que los únicos metales detectados son Hg, Mn, Zn y Ni.

Se observa que el valor máximo aparente de concentración para Mn 442.250 $\mu\text{g/g}$ en la profundidad de 0.250 m en el suelo sin exposición a contaminación (cilindro 4) y el valor mínimo de 335.875 $\mu\text{g/g}$ en la misma profundidad en el suelo expuesto a contaminación por baterías de celular (Cilindro3).

En el caso del Zn el valor máximo aparente 99.625 $\mu\text{g/g}$ se detectó a la profundidad de 0.025 m en el suelo expuesto a contaminación por pilas alcalinas (Cilindro 2) la concentración mínima también se encuentra en la misma muestra de suelo pero a la profundidad de 0.25 m. Los demás valores hallados para Zn son aparentemente similares.

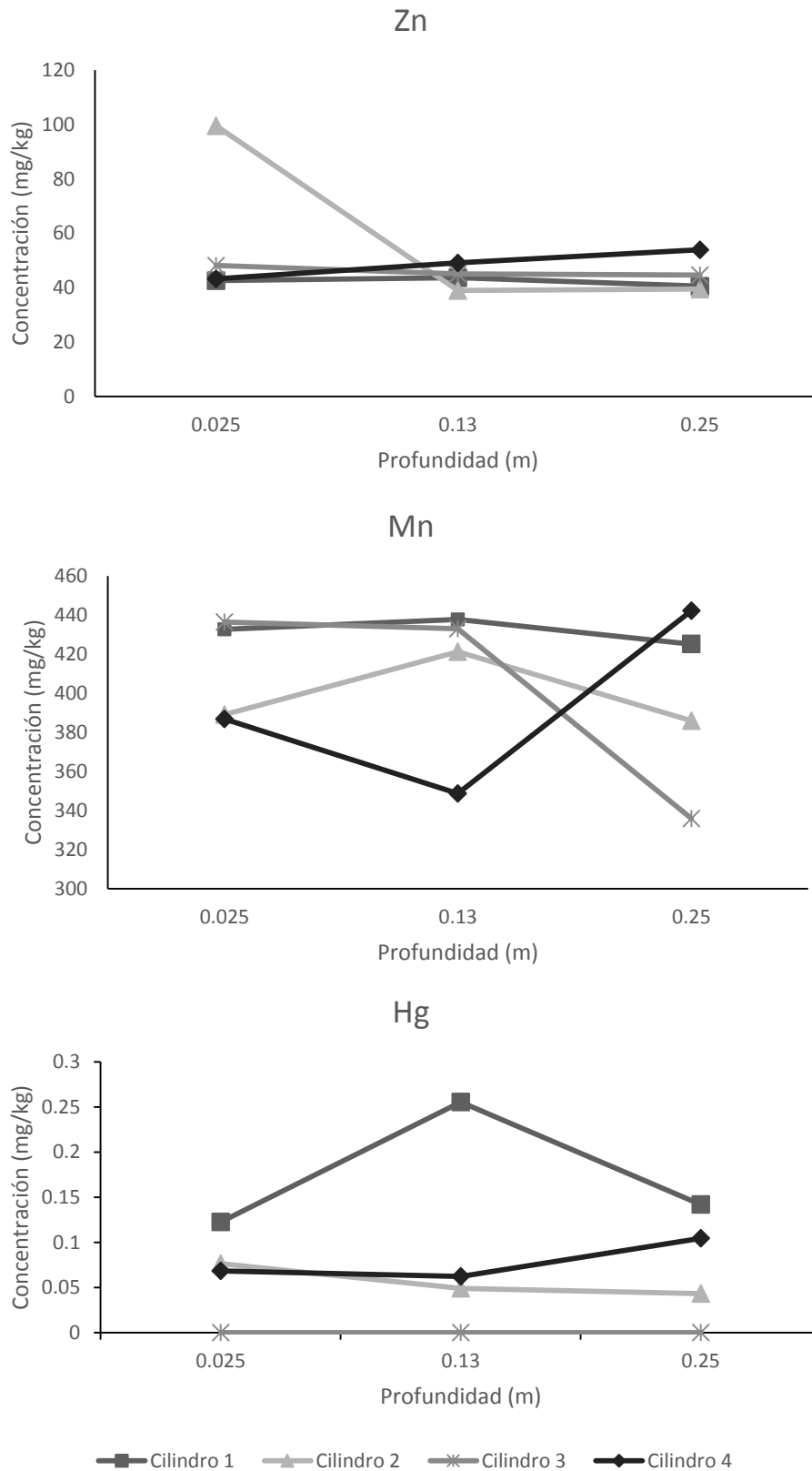
El Ni se detectó únicamente en la muestra de suelo del cilindro 3 a la profundidad de 0.025 m.

Para el Hg se puede observar que la concentración máxima aparente es 0.255 $\mu\text{g/g}$ se encontró a la profundidad de 0.130 m en la muestra de suelo expuesta a pilas de botón (Cilindro 1) y el mínimo de 0.0431 $\mu\text{g/g}$ a la profundidad de 0.250 m en la muestra de suelo expuesta a pilas comunes (Cilindro 2).

Niveles de metales obtenidos en muestras de suelo expuestas a contaminación comparadas con la muestra de suelo sin exposición a contaminación (cilindro 4).

En la fig. 3.2 se presentan los valores de concentración de Zn, Mn y Hg de acuerdo a la profundidad y en cada cilindro. Se puede observar que para el Zn, el valor de concentración en el cilindro 2 en superficie es aparentemente más alto que todos los demás valores encontrados. Asimismo, se observa que para Hg los valores de concentración del cilindro 1 son aparentemente más altos que para los otros cilindros.

Fig. 3.2 (a) Niveles de metales en las muestras de suelo de los cilindros 1 a 3 comparados con la muestra del cilindro 4



Comportamiento de la concentración de metales pesados

Los modelos lineales que describen el comportamiento de los metales en la columna del suelo son los siguientes:

Cilindro 1

$$\text{Hg } y = 0.0618x + 0.165, r_{\text{Hg}1} = 0.0970$$

$$\text{Mn } y = -35.577x + 436.68, r_{\text{Mn}1} = -0.6299$$

$$\text{Zn } y = -9.2949x + 43.588, r_{\text{Zn}1} = -0.6611$$

Cilindro 2

$$\text{Hg } y = -0.1461x + 0.0759, r_{\text{Hg}2} = -0.9226$$

$$\text{Mn } y = -19.979x + 401.46, r_{\text{Mn}2} = -0.1150$$

$$\text{Zn } y = -260.8x + 94.583, r_{\text{Zn}2} = -0.8423$$

Cilindro 3

$$\text{Mn } y = -455.79x + 463.32, r_{\text{Mn}3} = -0.8984$$

$$\text{Zn } y = -15.828x + 48.137, r_{\text{Zn}3} = -0.9070$$

Cilindro 4

$$\text{Hg } y = 0.1655x + 0.056, r_{\text{Hg}4} = 0.8121$$

$$\text{Mn } y = 259.29x + 357.54, r_{\text{Mn}4} = 0.6200$$

$$\text{Zn } y = 47.592x + 42.394, r_{\text{Zn}4} = 0.9950$$

El comportamiento de las concentraciones del Hg respecto a la profundidad en las 3 muestras de suelo en las que fue detectado es diferente en el cilindro 1 la correlación es débil $r_{\text{Hg}1} = 0.0970$, en el cilindro 2 existe una fuerte relación y su comportamiento es inversamente proporcional $r_{\text{Hg}2} = -0.9226$ mientras que en el cilindro 4 es directamente proporcional $r_{\text{Hg}4} = 0.8121$.

El comportamiento de las concentraciones de Mn respecto a la profundidad, muestran una fuerte relación en las muestras de los cilindro 1, 3 y 4 $r_{\text{Mn}1} = -0.6299$, $r_{\text{Mn}3} = -0.8984$ y $r_{\text{Mn}4} = 0.6200$ respectivamente; y una correlación débil para el

cilindro 2 $r_{Mn2} = -0.1150$. A pesar de mostrar una correlación fuerte en la mayoría de las muestras de suelo, éstas son distintas en el cilindro 1 y 3 es inversamente proporcional y en el 4 es directamente proporcional.

Las concentraciones de Zn presentan una fuerte relación con la profundidad en las muestras 1 a 4 $r_{Zn1} = -0.6611$, $r_{Zn2} = -0.8423$, $r_{Zn3} = -0.9070$ y $r_{Zn4} = 0.9950$ respectivamente, pero la relación en la muestra del cilindro 4 es directamente proporcional y en las otras es inversamente proporcional.

Al no detectarse un patrón definido de comportamiento para los elementos estudiados con relación a la profundidad, se procede a evaluar los promedios de las determinaciones de concentración en los estratos como una sola muestra; excepto para Zn en el cilindro 2 donde el valor de concentración en superficie es alto y para Ni en el cilindro 3, que es el único valor detectado.

Los valores promedios de concentración de metales obtenidos en las muestras de suelo dados en mg/kg son los siguientes:

Cilindro 1

P Mn1 = 431.875

P Zn1 = 42.3333

P Hg1 = 0.1733

Cilindro 2

P Mn2 = 398.7638

P Hg2 = 0.0562

Cilindro 3

P Mn3 = 401.7916

P Zn3 = 46.000

Cilindro 4

P Mn4 = 392.5416

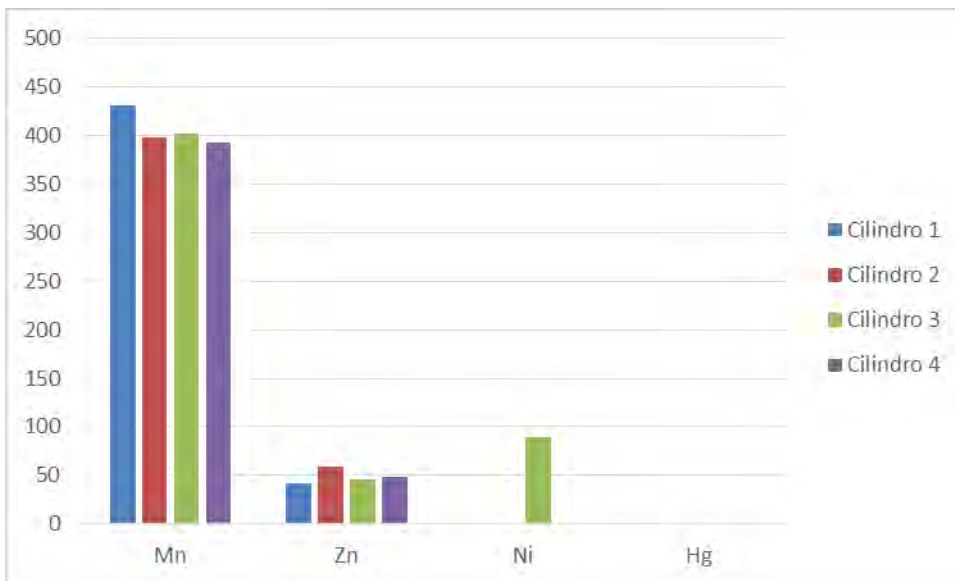
P Zn4 = 48.8193

P Hg4 = 0.0783

Para comparar las concentraciones promedio de las muestras (cilindro 1 a 3) expuestas con el suelo sin exposición (cilindro 4) se realizó la prueba estadística t de Student con $p < 0.05$ (tablas 3.2 a – h), donde se expresa que no existen diferencias significativas de concentración para todos los grupos evaluados.

En la Fig. 3.2(b) se observa que las concentraciones de mercurio son valores muy bajos en el orden de ppb, por lo que no se aprecian en la escala, de acuerdo a prueba t no presentan diferencia significativas con respecto al suelo sin exposición.

Fig. 3.2(b) Valores promedio de concentración en mg/Kg de metales en las muestras de suelo expuestas a contaminación por pilas y baterías vs muestra de suelo sin exposición



3.2.2 Concentración de metales en suelos a diferentes profundidades (mg/kg)

	Cilindro 1								Cilindro 2								Cilindro 3								Cilindro 4							
Profundidad (m)	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag	Hg	Li	Cd	Mn	Zn	Ni	Ag				
0.025	0.123	ND	ND	432.750	42.625	ND	ND	0.0765	ND	ND	389.000	99.625	ND	ND	ND	ND	ND	436.500	48.250	267.75	ND	0.068	ND	ND	386.750	43.250	ND	ND				
0.130	0.255	ND	ND	437.750	43.750	ND	ND	0.049	ND	ND	421.291	39.000	ND	ND	ND	ND	ND	433.000	45.125	ND	ND	0.062	ND	ND	348.625	49.208	ND	ND				
0.250	0.142	ND	ND	425.125	40.625	ND	ND	0.0431	ND	ND	386.000	39.5	ND	ND	ND	ND	ND	335.875	44.625	ND	ND	0.105	ND	ND	442.250	54.000	ND	ND				

3.3 Aseguramiento de la calidad

En la tabla 3.3(a) se presentan los valores obtenidos de los parámetros establecidos para el control de calidad de los análisis realizados.

Todas las curvas de calibración, los valores de los blancos de tratamiento, las lecturas de las soluciones de chequeo para todos los elementos analizados y la mayoría de los análisis de triplicados (muestras y MRC), cumplen los criterios de aceptación establecidos para este estudio y que son parte del Sistema de Gestión de la Calidad de los Laboratorios Institucionales de ECOSUR. Para la evaluación de % R de los MRC y MR, se observa que solamente para algunos metales estos porcentajes dan cumplimiento al criterio de aceptación para el método.

Todas las curvas de calibración preparadas cumplen con el valor mínimo establecido para R^2 .

Para los MRC's y MR usados para lixiviados, los únicos metales que cumplieron con el rango permitido para %R fueron el Hg, Cd y Li con un mínimo de 92.593% para Hg y un máximo de 109.657% para Cd.

Para el MRC MESS-3 únicamente cumplieron los criterios de aceptación para %R el Zn con 91.667% y Ni con 94.462%.

Para el MRC PACS-2 únicamente cumplió con el mismo criterio el Ni con 87.123%.

Las soluciones de chequeo para metales en lixiviados se encuentran dentro del rango de aceptación de porcentaje de recuperación, con un mínimo de 100.400% para Mn y un máximo de 104.700% para Ag. Las soluciones de chequeo para metales en suelos también cumplen criterio para %R con un mínimo de 95.600% para Ni y un máximo de 106.500% para Zn.

Los MRC y MR para Li usados para lixiviados cumplen con el criterio establecido para %CV máximo para todos los metales analizados, los valores van de 1.029% mínimo para Li a un máximo de 9.374% para Ni.

El MRC MESS-3 usado para suelos solamente cumple con el criterio %CV máximo permitido para Li, Mn, Zn y Ni con valor mínimo de 0.489% para Li y un máximo de 6.576% para Ni.

El MRC PACS-2 usado para suelos cumplió con el %CV máximo permitido para Hg, Li, Mn, Zn y Ni con un porcentaje mínimo de 0.390% para Zn y un máximo de 5.545% para Hg.

El triplicado de la muestra ML-12 de lixiviados para Hg con 9.868% de CV cumple con el criterio aceptable.

El triplicado de la MSB-2 de suelos cumple con el criterio de aceptación para %CV máximo establecido para Mn y Zn con un mínimo de 3.603% y un máximo de 5.220% respectivamente. El triplicado de la muestra de suelo MS-2B también es aceptable únicamente para Mn y Zn con 0.191% como mínimo y 1.696% como máximo respectivamente.

Todos los valores obtenidos de los blancos para suelo y lixiviados son de cero.

Tabla 3.3(a) Parámetros de aseguramiento de la calidad del método y equipo																				
Metal	R ² de curva		% R				% CV								Blancos de tratamiento					
	L	S	MRC			Sol. chequeo		Triplicado MRC			Triplicado muestras al azar					L				S
			ERA	MESS-3	PACS-2	L	S	L	S	L	S	L	S	MSB-2	MS-2B	1	2	3	4	1
Hg	0.9984		92.593	427.722	78.965	101.100	100.100	1.071	28.463	5.545	31.723	9.868	21.716	32.036	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li*	0.9940		101.200	47.984	41.873	100.800	105.600	1.029	0.489	2.379	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cd	0.9975		109.657	N.D.	62.714	104.600	104.600	1.515	N.D.	24.691	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	0.9997		----	65.574	52.206	100.400	96.400	----	1.804	0.929	N.D.	N.D.	3.603	0.191	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn	0.9969		120.5510	91.667	83.559	103.600	106.500	2.135	0.536	0.390	N.D.	N.D.	5.220	1.696	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.9922		114.674	94.462	87.123	102.800	95.6000	9.374	6.576	3.496	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ag	0.9974		164.018	N.D.	61.899	104.700	101.000	1.443	N.D.	35.251	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

L Lixiviados

S suelos

MRC Material de Referencia Certificado

N.D No Detectado

*Material de referencia

En la tabla 3.3(b) se presentan para cada metal los límites de detección y cuantificación instrumental, calculados con curvas de calibración.

Tabla 3.3(b) Límites de detección y cuantificación instrumental		
Metal	Límite de detección (µg/mL)	Límite de cuantificación (µg/mL)
Hg*	0.0678	0.2259
Li	0.3558	1.1860
Cd	0.1265	0.4216
Mn	0.0735	0.2449
Zn	0.0541	0.1804
Ni	0.7645	2.5483
Ag	0.2249	0.7497

*Los valores de Hg se encuentran en ppb (µg/L)

4.0 Discusión

4.1 Parámetros Fisicoquímicos

4.1.1 pH

El valor de pH máximo aparente encontrado en la muestra de suelo del cilindro 2 se puede deber a que las carcadas de pilas comunes son más susceptibles a factores ambientales como la humedad y temperatura lo cual ocasionó la liberación del contenido. Uno de los componentes de las pilas es el electrolito una sustancia líquida la cual al mezclarse con el agua pudo filtrarse hasta la máxima profundidad de la muestra y así ocasionar el aumento del pH en este punto de la columna de suelo (0.25m).

En cambio el valor de pH mínimo aparente encontrado en el cilindro 4 se debe a que esta muestra de suelo no estuvo expuesta a ningún contaminante, esto quiere decir que se analizó el suelo en condiciones naturales. Los valores del pH de esta muestra van de 8.20 a 8.56 por lo tanto se clasifica como suelo fuertemente alcalino de acuerdo a (NOM-021-SEMARNAT-2000).

La tendencia del pH a ser más alto en la máxima profundidad pueden deberse a que el tiempo de intemperado fue en los meses de mayor precipitación pluvial y podría explicarse como un caso contrario a lo que reportan Jaurixje, Torres, Mendoza, Henríquez, & Contreras en 2013, donde se menciona que las escasas precipitaciones y alta tasa de evotransmisión hacen que exista poco lavado, por lo cual las bases cambiables del suelo (especialmente los que forman sales de carbonatos y sulfatos) se acumulen superficialmente y originen valores altos de pH lo cual coincide con Iturri, Buschiazzo, & Diaz-Zorita, que en 2011 reportan en su investigación sobre acidificación de suelos que la magnitud de acidificación en los ambientes más secos es mayor.

4.1.2 Humedad

La disminución aparente de la humedad respecto a la profundidad se debe a que las muestras de suelo pertenecen a un tipo de suelo que presenta alto contenido de materia orgánica en la superficie, es por ello que a poca profundidad como lo es 0.025 m se encontraron los porcentajes más altos. También podría deberse a la saturación del suelo lo cual pudo ser ocasionado por los componentes liberados de las pilas y baterías y estos a su vez pudieron erosionar el suelo modificando sus propiedades físicas lo cual es una variable de acuerdo al proyecto publicado en 2013 por Lahuate , Rivera, Arumi , & Sandoval, quienes mencionan que la variabilidad de la humedad del suelo en el espacio y el tiempo depende de las propiedades del suelo, topografía, entorno hidrogeológico y uso de la tierra.

4.1.3 Porosidad y permeabilidad

El porcentaje de porosidad calculado para el suelo corresponde al rango de valores característicos para arcillas los cuales según Juárez Badillo en su libro Mecánica de suelos publicado en 2001 son de 30% a 90%.

La permeabilidad calculada para el suelo nos indica que es un suelo de muy rápida conductividad hidráulica de acuerdo a la clasificación del Servicio de Conservación de Suelo de los Estados Unidos (Barbecho & Calle , 2012).

Tabla 4.1.3 Clasificación de suelos de acuerdo a su permeabilidad	
C H (m/día)	Tipo
Menos de 0,03	Muy Lenta
0,03 – 0,10	Lenta
0,10 – 0,50	Lenta
0,50 – 1,50	Moderada
1,50 – 3,00	Rápida
3,00 – 6,00	Rápida
más de 6,00	Muy Rápida

4.2 Metales pesados

4.2.1 Metales pesados en lixiviados

La generación de lixiviados únicamente en ciertos meses, se debe a que se presentó saturación del suelo y para los meses de octubre y noviembre es porque no se registraron lluvias. Cuando el suelo presenta saturación el agua atraviesa lentamente, en el caso de la columna de suelo en el cilindro 2 no se generaron lixiviados a partir del mes de julio, esto pudo deberse a que esa muestra siguió saturada durante los meses siguientes, probablemente debido al manejo de la muestra se presentó compactación.

Los metales no detectados podrían estar presentes en las muestras, pero sus valores de concentración se encuentran por debajo del límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica o en unidades del orden de ppb. También puede deberse a que el tiempo de intemperado no fue suficiente para lograr su liberación de las pilas y baterías. Otro factor importante es que el suelo pudo haberlos retenido ya que es fuertemente alcalino y de acuerdo al trabajo publicado por Robledo, y otros en el 2010 el pH alcalino del suelo disminuye la solubilidad de los metales pesados y éstos se precipitan como fosfatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos insolubles, por otra parte Rueda Saa, Rodríguez Victoria, & Madriñan Molina Raúl en una publicación hecha en 2011 indican que cuando se supera la capacidad amortiguadora por una carga continua de sustancias contaminantes o cambios en el pH del suelo, los metales pesados pueden liberarse y migrar a las aguas subterráneas o quedar biodisponibles en la solución de suelo.

El valor máximo para Hg detectado en el lixiviado de la muestra del cilindro 1 se debe a que las pilas de botón las cuales fueron sometidas a lixiviación en esta columna de suelo, están hechas a base de este metal, su liberación fue rápida ya que se encontró en el primer mes de lixiviación, esto podría deberse a que las pilas de botón se hundieron en el suelo y la interacción directa con este y sus componentes favoreció la rápida corrosión de las cubiertas.

En la tabla 4.2.1(a) se observa que el promedio de las concentraciones de Hg están por debajo de los límites de detección y cuantificación.

Tabla 4.2.1(a) Límites de detección y cuantificación instrumental para Hg comparados con el promedio de las concentraciones en lixiviados generados en cada muestra de suelo ($\mu\text{g}/\text{mL}$)					
Metal	Límite de detección	Límite de cuantificación	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3
Hg	0.0678	0.2259	0.00205	0.0019	0.00104

En la tabla 4.2.1 (b) se comparan las concentraciones de mercurio obtenidas en los lixiviados con los límites máximos permisibles en ríos promedio mensuales establecidos en la NOM-001-ECOL-1996 y se observa que ninguna concentración reportada en este estudio es mayor a estos valores. Por lo tanto, se considera que el efecto de intemperado de las pilas y baterías, por lo menos en 9 meses, no afecta con concentraciones de los metales sujetos a este estudio.

Tabla 4.2.1(b) Comparación de concentraciones obtenidas con los límites máximos permisibles promedio mensual en ríos ($\mu\text{g}/\text{mL}$)						
Mes	Uso en riego agrícola	Uso público Urbano	Protección de vida acuática	Hg en lixiviados de pilas de botón	Hg en lixiviados de pilas comunes	Hg en lixiviados de baterías de celular
Marzo	0.01	0.005	0.005	0.0012	0.0015	0.0007
Mayo	0.01	0.005	0.005	0.0035	0.0015	0.0017
Junio	0.01	0.005	0.005	0.0022	0.0027	0.0011
Julio	0.01	0.005	0.005	0.0013	---	0.001
Agosto	0.01	0.005	0.005	0.0031	---	0.0007
Septiembre	0.01	0.005	0.005	0.001	---	---

4.2.2 Metales pesados en suelos

Los únicos metales detectados en las muestras de suelo (cilindro 1 a 4) fueron Mn, Zn, Ni y Hg. Como se mencionó antes para el caso de los lixiviados esto pudo deberse a que la corrosión de las carcasas de pilas y baterías no fue suficiente para ocasionar la liberación de los elementos como Cd, Li y Ag. Por otro lado podría ser que el Cd y Ag no sean componentes de los tipos de pilas y baterías usados o bien, que estos elementos se encuentran en concentraciones en el orden de ppb y por lo tanto no pudieron ser detectados con el método usado para el análisis.

El promedio de Hg 0.1733 mg/kg (ppm) en la muestra expuesta a contaminación por pilas de botón es mayor al encontrado en el promedio de concentración en los lixiviados 0.00205 µg/mL (ppm), esto quiere decir que la mayor parte del Hg lixiviable se retubo preferentemente en el suelo.

Stephen J. Mangum recomienda en el Manual del Equipo de digestión horno de microondas versión 2009, una solución de ácido fluorhídrico (HF), peróxido de hidrogeno (H₂O₂), ácido clorhídrico (HCL) y ácido nítrico HNO₃ que es una mezcla altamente tóxica y corrosiva, pero para este proyecto se usó una mezcla de HNO₃ y HCl lo cual fue adecuado pues se cumplió con el criterio de aceptación establecido de %R para Zn y Ni con los MRC de sedimento marino, a pesar de que las fechas de caducidad de los MRC son caducados. Por este motivo se descarta que el proceso de digestión pudo influir en la detección de los elementos analizados asegurando que la mezcla de ácidos usada es favorable.

La muestra de suelo sin exposición a contaminación (cilindro 4) por pilas y baterías presentó valores para Hg, Mn y Zn. Esto se debe al “Background”, el cual se define como la concentración natural de un elemento con poca o mínima intervención antropogénica, asociado principalmente al material parental del suelo.

El comportamiento diverso aparente de los metales en cada columna de suelo a diferentes profundidades se debe a que otros factores influyen en su movilidad como explican Rueda Saa, Rodríguez Victoria, & Madriñan Molina Raúl en una publicación hecha en 2011 en la cual mencionan que el riesgo de movilización de los metales pesados a otros componentes del ecosistema (agua y alimentos) es función de las características específicas de cada suelo como el contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y otras propiedades características del tipo de suelo.

A pesar de que este tipo de suelo presentó concentraciones de Hg en su estado natural, en la muestra del cilindro 3 no se detectó en ningún estrato analizado, esto

podría deberse a que las concentraciones mayores de Hg en la muestra de suelo pudieron moverse a otras profundidades en el ambiente natural.

De acuerdo a los modelos lineales de comportamiento evaluados, se determina que no existe un patrón definido para la concentración de los elementos con la profundidad, al menos en los tres estratos sujetos a este estudio, por lo que se optó por analizar valores promedio de concentración entre los tres estratos definidos para el modelo de captación de lixiviados.

Para mercurio y manganeso, de acuerdo a prueba t de Student, no existen diferencias significativas de concentración entre las muestras expuestas y el suelo sin exposición, por lo que no se observa variación y se deduce que todos los valores son de ambiente natural.

Para Zn, en el cilindro 2 (pilas comunes) se obtuvo el valor más alto de 99.625 mg/Kg, Los demás valores son similares entre sí y comparables al suelo sin exposición, no representando diferencias significativas. Se presume que la concentración en cilindro 2 permanece en la superficie del primer estrato, ya que apenas inicia la liberación del metal de las carcasas de las pilas comunes.

El Ni al ser un elemento no detectado en el suelo sin exposición, se halla el único valor de concentración en el cilindro 3 (baterías de celular) con 267.75 mg/Kg en el primer estrato. Este valor alto representa la reciente liberación del elemento en la superficie para tener su presencia.

No se encontraron diferencias significativas de concentración para los demás valores de Zn en los otros cilindros. Por lo tanto, la lixiviación de las pilas y baterías no afectó a la concentración natural de los metales en las profundidades de suelo estudiadas esto pudo deberse a lo anterior mencionado, podría ser que mayores concentraciones se encuentren en otras profundidades o que estos elementos no hayan sido liberados durante los 9 meses de intemperación.

En la tabla 4.2.2(a) se observan los límites máximos permisibles establecidos para suelos agrícolas en diferentes legislaciones. Comparando las concentraciones promedio obtenidas en las muestras de suelo (cilindros 1 a 4) con estos parámetros se observa que el único metal que rebasa este límite permitido es el Ni con 267.65 mg/kg de concentración, la cual fue obtenida en la muestra de suelo expuesta a contaminación por baterías de celular (cilindro 3). Es probable que este elemento haya podido fácilmente liberarse de la carcasa en el tiempo que duró el estudio.

En la tabla 4.2.2(b) se observan los límites máximos permisibles en suelos residenciales establecidos en diferentes condados de Estados Unidos. El promedio obtenido de Mn obtenido en cada una de las muestras de suelo no es mayor a

ninguno de estos valores permitidos. Por lo tanto el Mn liberado por las pilas y baterías a lo largo de nueve meses no representa un problema de contaminación.

4.3 Aseguramiento de calidad

Se considera que los controles de calidad que se manejaron en este estudio y que son parte de un sistema de gestión de la calidad de los Laboratorios Institucionales de ECOSUR, avalan el desarrollo de la metodología y la veracidad de los resultados de este estudio.

Se puede asegurar que los MRC utilizados no cumplieron con los criterios de aceptación establecidos para el método para algunos metales porque la fecha recomendada para su uso ya se excedió y la estabilidad de los metales es variable de acuerdo a sus características específicas. Asimismo, en el certificado de calidad para MESS y PACS, es recomendado el método por el que debe analizarse cada elemento.

Sin embargo, es posible utilizar MRC caducado para cuestiones de calidad para evaluar triplicados o para poder descartar un %R como recomienda el Centro Nacional de metrología (CENAM) y la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) en la guía la Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas publicada en 2008.

Los datos reportados como no detectados (ND) representan valores por debajo de los límites de detección. Por lo tanto, no significa que los elementos no están presentes en las muestras de lixiviados y de suelo, sino que son valores de concentración en trazas que por el método de flama en absorción atómica no fue posible detectar en ppm.

5.0 Conclusiones

El pH del suelo no es afectado severamente al menos en 9 meses de exposición a contaminación por pilas de botón, pilas comunes, y baterías de celular. Este parámetro aumenta de acuerdo a la profundidad.

La humedad es homogénea en todas las profundidades de las muestras de suelo.

En general, el tiempo de intemperado no fue suficiente para la corrosión total de las cubiertas de las pilas baterías de celular. Las pilas de botón son más susceptibles a la corrosión de sus cubiertas y liberación de sus componentes, principalmente mercurio.

Las pilas comunes y baterías de celular presentan liberación de Zn y Ni respectivamente en el primer estrato, por lo que se presume que a partir de 9 meses de intemperado la corrosión de carcasas es suficiente para migrar estos elementos al suelo.

Aunque el Ni no es un componente principal de las baterías de celular, la concentración detectada rebasa la concentración de los límites máximos permitidos presentando un problema de contaminación. En todas las muestras de lixiviados se detectó Hg, pero por lo menos en 9 meses de intemperado las pilas y baterías usadas en el experimento no generan un problema de contaminación por metales pesados.

La mayoría de los metales durante el tiempo del experimento son retenidos en el suelo y únicamente se detectaron Mn, Zn, Ni y Hg.

6.0 Recomendaciones

Usar muestras de suelos con diferentes características para el experimento.

Realizar el experimento con tubos de PVC de mayor diámetro y permitir que las pilas y baterías estén expuestas completamente a los factores ambientales en un tiempo mayor a 9 meses o hasta observar su completa destrucción.

Analizar las concentraciones preliminares de metales en las pilas y baterías usadas en el experimento.

Tomar una muestra de suelo cercano a un basurero para realizar comparaciones.

Analizar los metales pesados con accesorio de horno de grafito para absorción atómica para mayor sensibilidad del método y medir trazas en el orden de ppb ($\mu\text{g/L}$).

7.0 Listado de tablas

Tabla 2.3(a) Especificaciones del fabricante para pilas de botón				
Marca	Modelo	Tipo	Cantidad	Lugar de fabricación
Renata	CR2032	Litio 3v	1	Sin especificar
Panasonic	CR2032	3v	1	Indonesia
Varta	CR2032	Li-Mn 3v	1	Sin especificar
Energizer	CR2032	3 volts	2	China
KTS	CR2032	Litio	2	Japón
Desconocida	CR2032	Litio 3v	5	Sin especificar
Energizer	EPX76	-----	4	U.S.A.
CNB	G13-A	Micro-Cell	4	Sin especificar
Desconocida	EPX76	-----	1	U.S.A.
			Total:21	

Tabla 2.3(b) Especificaciones del fabricante para pilas alcalinas				
Marca	Modelo	Tipo	Cantidad	Lugar de fabricación
Energizer	NH15	AA 1.2 NiMH	4	China
Varta	LR6	AA 1.5V	2	Alemania
Duracell	LR6	AA 1.5V	2	China
Energizer	LR03-AM4	AAA 1.5V	3	U.SA.
Energizer	LR03-AM4	AAA 1.5V	1	Singapur
		Total	12	

Tabla 2.3(c) Especificaciones del fabricante para baterías de celular				
Marca	Modelo	Tipo	Cantidad	Lugar de fabricación
Samsung	AB50 442AN	3.7v Li-Ion	1	Ensamblada en Corea.
Sony Ericsson	CBA-0002002	3.6 Li-Polymer	1	Sin especificar
LG	LGIP-531A	Litio-ion 3.7v	1	China
Nokia	BL-5C	Li-Ion 3.7v	1	Japón
Nokia	BL-4C	Li-Ion 3.7v	1	China
Motorola	BT50	iones de litio 3.7v	1	Origen: Corea Finalizada: China
Sony Ericsson	BST-33	Li-Polymer 3.6v	1	China
		Total	7	

Tabla 2.4.1.1 Etiquetas de muestras de suelo					
	Profundidad en la columna de suelo (cm)	Muestra de suelo 1	Muestra de suelo 2	Muestra de suelo 3	Muestra de suelo 4
Punto 1	1-2.5	MS-1A	MS-2A	MS-3A	MSB-1
Punto 2	11.5-13	MS-1B	MS-2B	MS-3B	MSB-2
Punto 3	23.5-25	MS-1C	MS-2C	MS-3C	MSB-3

Tabla 2.4.2.3 Etiquetas de muestras de lixiviados				
Código de almacenamiento	Código del laboratorio	Código de almacenamiento	Código del laboratorio	
1 26/02/13 a 26/03/13 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-1	1 26/07/2013 a 26/08/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-11	
2 26/02/13 a 26/03/13 Gibrán Tun Tesis pilas comunes	ML-2	3 26/07/2013 a 26/08/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-12A ML-12B ML-12C	
3 26/02/13 a 26/03/13 Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-3	1 26/08/2013 a 26/09/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-13	
1 26/04/2013 a 26/05/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-4	3 26/08/2013 a 26/09/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-14	
2 26/04/2013 a 26/05/2013 Gibrán Tun Tesis pilas comunes	ML-5	1AS 26/11/2013 a Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-15	
3 26/04/2013 a 26/05/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-6A ML-6B ML-6C	2AS 26/10/2013 a 26/12/2013 Gibrán Tun Tesis pilas comunes	ML-16	
1 26/05/2013 a 26/06/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-7	3AS 26/10/2013 a 26/12/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-17	
2 26/05/2013 a 26/06/2013	ML-8			

Gibrán Tun Tesis pilas comunes			
3 26/05/2013 a 26/06/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de celular	ML-9		
1 26/06/2013 a 26/07/2013 Gibrán Tun Tesis pilas de botón	ML-10		

Tabla 2.4.2.4.1(a) Preparación de curva de calibración para Li

Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Li de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.000	0.0
2	0.250	1.0
3	0.375	1.5
4	0.625	2.5
5	0.875	3.5
6	1.000	4.0

Tabla 2.4.2.4.1(b) Preparación de curva de calibración para Mn

Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Mn de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.0	0.0
2	0.125	.5
3	0.250	1.5
4	0.500	2.0
5	0.625	2.5
6	0.875	3.5

Tabla 2.4.2.4.1(c) Preparación de curva de calibración para Zn		
Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Zn de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.0	0.0
2	0.150	.6
3	0.200	.8
4	0.250	1.0
5	0.300	1.2
6	0.375	1.5

Tabla 2.4.2.4.1(c) Preparación de curva de calibración para Ag		
Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Ag de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.000	0.0
2	0.375	1.5
3	0.625	2.5
4	0.875	3.5
5	1.000	4.0
6	1.250	5.0

Tabla 2.4.2.4.1(d) Preparación de curva de calibración para Cd		
Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Cd de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.0	0.0
2	0.050	.2
3	0.100	.4
4	0.200	.8
5	0.300	1.2
6	0.450	1.8

Tabla 2.4.2.4.1(e) Preparación de curva de calibración para Ni		
Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Ni de 100 ppm (mL)	Concentración (ppm)
1	0.000	0.0
2	0.375	1.5
3	0.750	3.0
4	1.000	4.5
5	1.500	6.0
6	2.000	7.5

Tabla 2.4.2.4.1(f) Preparación de curva de calibración para Hg		
Etiqueta de matraz volumétrico de 25 mL	Solución estándar de Hg de 100 ppb (mL)	Concentración (ppb)
1	0.000	0.0
2	0.250	1.0
3	0.500	2.0
4	0.625	2.5
5	0.750	3.0
6	1.000	4.0
7	1.250	5.0

Tabla 2.4.2.4.3 Parámetro de ajuste del Espectrofotómetro de Absorción Atómica							
Parámetro	Cd	Hg	Mn	Zn	Ag	Li	Ni
Longitud de onda (nm)	228.1	253.7	279.5	213.9	328.1	670.8	232.0
Ancho de banda (nm)	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2
Corriente de lámpara (mA)	3.0	3.0	5.0	5.0	4.0	5.0	4.0
Flama	Aire-acetile no		Aire-acetile no	Aire-acetile no	Aire-acetile no	Aire-acetile no	Aire-acetilen o
Gas oxidante	Aire	Argón (gas de arrastra e)	Aire	Aire	Aire	Aire	Aire
Corrector de fondo	Deuterio	Deuterio		Deuterio			
Rango de trabajo (ppm)	0.2-1.8	1.0- 5.0 ppb	1.0- 3.6.0	0.4-1.5	1.4-5.5	1.0-4.0	1.8-8.0

Tabla 4.2.2(a) Límites máximos permisibles para metales pesados en suelos agrícolas en legislaciones de diferentes partes del mundo				
Máximos permisibles en diferentes partes del mundo	Concentraciones de metales (mg/kg)			
	Mn	Ni	Zn	Hg
Ley Federal Alemana de protección de suelo , Arcillas	--	70 mg/kg	200	1.0
Chile Macrozona norte pH>6. Suelos agrícolas	---	112	175	1.5
Unión Europea Suelos agrícolas	---	30-75	150-300	1-1.5
Francia suelo agrícola	---	50	300	1
Italia suelo agrícola	---	75	300	1
España Suelo agrícola	---	30	100-150	0.3
Turquía suelos con Ph>5	---	50	300	2
US	---	210	1400	8
Canada	---	32	220	0.5

Tabla 4.2.2(b) Límites máximos permisibles para Mn en diferentes estados de USA (mg/kg)	
Arizona	12000
Michigan	6200
New York	20000
Oregon	30000
Washington	400

Tabla 3.2(a) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas “Cilindro 1 vs cilindro 4”		
	Hg	
	Cilindro 4	Cilindro 1
Media	0.07836667	0.17333333
Varianza	0.00052606	0.00514529
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.5018436	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-1.92219694	
P(T<=t) una cola	0.09725785	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.19451571	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (b) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 1 vs cilindro 4		
	Mn	
	Cilindro 4	Cilindro 1
Media	392.541667	431.875
Varianza	2216.56771	40.421875
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.99991893	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-1.27489017	
P(T<=t) una cola	0.16521337	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.33042673	

Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	
--------------------------------	------------	--

Tabla 3.2 (c) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 1 vs cilindro 4		
	Zn	
	<i>Cilindro 4</i>	<i>Cilindro 1</i>
Media	48.8193333	42.3333333
Varianza	29.0039213	2.50520833
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	-0.58211679	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	1.74527258	
P(T<=t) una cola	0.11152716	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.22305432	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (d) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 2 vs cilindro 4		
	Hg	
	<i>Cilindro 2</i>	<i>Cilindro 4</i>
Media	0.07836667	0.0562
Varianza	0.00052606	0.00031777
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	-0.52445724	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	1.07621523	

P(T<=t) una cola	0.19720645	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.39441289	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (e) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 2 vs cilindro 4

	Mn	
	<i>Cilindro 4</i>	<i>Cilindro 2</i>
Media	392.541667	398.763833
Varianza	2216.56771	382.871824
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.8506362	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0.16695759	
P(T<=t) una cola	0.44137868	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.88275736	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (f) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 2 vs cilindro 4

	Zn	
	<i>Cilindro 4</i>	<i>Cilindro 2</i>
Media	48.8193333	59.375
Varianza	29.0039213	1215.10938
Observaciones	3	3
Coefficiente de correlación de Pearson	-0.8923685	

Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0.46007931	
P(T<=t) una cola	0.34531712	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.69063424	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (g) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 3 vs cilindro 4

	Mn	
	<i>Cilindro 4</i>	<i>Cilindro 3</i>
Media	392.541667	401.791667
Varianza	2216.56771	3261.81771
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	-0.90152865	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	-0.15766095	
P(T<=t) una cola	0.44460163	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.88920326	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

Tabla 3.2 (h) Prueba t para medias de dos muestras emparejadas Cilindro 3 vs cilindro 4		
	Zn	
	Cilindro 4	Cilindro 3
Media	48.8193333	46
Varianza	29.0039213	3.859375
Observaciones	3	3
Coeficiente de correlación de Pearson	-0.94491709	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	0.6716647	
P(T<=t) una cola	0.28549419	
Valor crítico de t (una cola)	2.91998558	
P(T<=t) dos colas	0.57098839	
Valor crítico de t (dos colas)	4.30265273	

8.0 Imágenes



Imagen 2.2



Imagen 2.3(a)

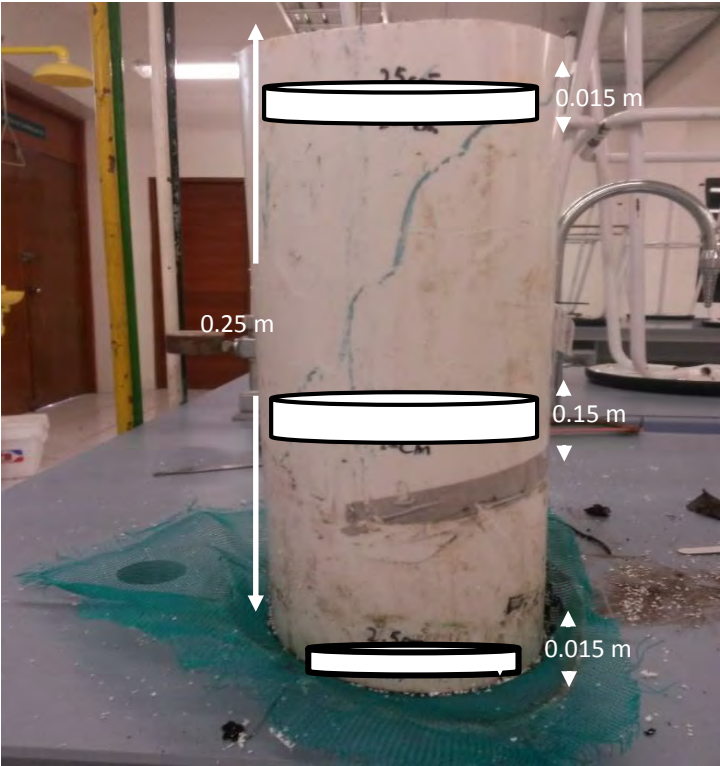


Imagen 2.3(b)

Bibliografía

Álvarez Fragoso, N. O., Hernández Berriel, M. D., Vaca Paulín, R., Marquez Benavidez, L., & Lugo De La Fuente, J. (2011). Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. En S. . Residuos.

Barbecho , J., & Calle , J. (2012). CARACTERIZACION DE LA CONDUCTIVIDAD HIDRAULICA DE LOS SUELOS DE LA SUBCUENCA DEL RIO TARQUI. Cuenca, Ecuador: Octubre.

Centro Nacional de metrología (CENAM) , Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). (2008). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. México.

Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la , Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México. (2011). *Riqueza Biológica de Quintana Roo un Análisis para su conservación* . México: Carmen Pozo, Natalia Armijo Canto y Sophie Calmé.

Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la biología , Colegio de la Frontera Sur (Ecosur), Gobierno del Estado de Quintana Roo, Programa de Pequeñas Donaciones-México. (2011). Riqueza Biológica de Quintana Roo un Análisis para su conservación. México: Carmen Pozo, Natalia Armijo Canto y Sophie Calmé.

El Colegio de la Frontera Sur, L I ARCHIVO DE HOJA DE CALCULO PARA VALIDACION DE METODOS (AT-QU03)

Environmental Protection Agency. (Febrero de 2007). EPA 7000B FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY . Estados Unidos.

Environmental Protection Agency. (Septiembre de 1994). EPA 7470-A Mercury in liquid waste (Manual cold-vapor technique). Estados Unidos.

Hobart H., W., L. Merrit, L., & A. Dean, J. (1974). Instrumental Methods of Analisis. New York: Van Nostrand.

INEGI. (15 de Abril de 2013). Cuentame... Obtenido de <http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/qroo/territorio/clima.a.spx?tema=me&e=23>

- Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT. (2009). LAS PILAS EN MÉXICO: UN DIAGNÓSTICO AMBIENTAL (Informe, Marzo de 2009). Gobierno Federal.
- Instituto Nacional de Ecología. (15 de Noviembre de 2007). *Ine*. Recuperado el 11 de Abril de 2013, de <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html>
- Iturbe Argüelles, R., & Silva Martínez, A. (1992). Agua subterránea y contaminación. Julio: Series del instituto de ingeniería N° 539.
- Iturri, L. A., Buschiazzo, D. E., & Diaz-Zorita, M. (2011). Acidification evidences of no-tilled soils of the central region of Argentina. *Ciencia del suelo*, 13-19.
- Jaurixje, M., Torres, D., Mendoza, B., Henríquez, M., & Contreras, J. (2013). Propiedades físicas del suelo y relación con la actividad biológica bajo diferentes manejos en la zona de Quíbor, estado Lara. *Biaagro*, 47-56.
- Juarez j., M., Franco H., M. O., & Ascencio R., V. P. (Enero de 2009). MANUAL DE PRÁCTICAS DE LABORATORIO DE QUÍMICA AMBIENTAL I, Instituto Politécnico Nacional y Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología.
- Lahuete, B., Rivera, D., Arumi, J., & Sandoval, M. (2013). Estimation of leaching flow using a gee passive capillary lysimeter under controlled conditions. *Agrociencia*, 633-647.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. D.F.: Reverté.
- Mc Graw Hill Book Company. (1994). *American Electrician's Handbook*. España: Reverté, S.A.
- Morales, C. J. (2007). Estudio para la remoción de metales pesados en los lixiviados de rellenos sanitarios. Manizales, Colombia.
- Nieves Hurtado, A., & Domínguez Sánchez. (2010). Probabilidad y Estadística para Ingeniería, un enfoque moderno. México D. F. : McGraw-Hill.
- NMX-AA-051-SCFI-2001 ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA.
- NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

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

Robledo, S., Espinoza Hernández, V., Maldonado Torres, R., Rubiños Panta, J., Hernández Acosta, E., Ojeda Trejo, E., & Corlay Chee, L. (2010). SALES SOLUBLES Y METALES PESADOS EN SUELOS TRATADOS CON BIOSÓLIDOS. *Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente*, 241-251.

Robles Martínez, F., Morales López, A. B., Espíndola Serafín, O., Tovar Gálvez, L. R., & Valencia del Toro, G. (2011). Medición de pH y cuantificación de metales pesados en los lixiviados del relleno sanitario más grande de la zona metropolitana de la ciudad de México. *Universidad y Ciencia*, 121-132.

Rueda Saa, G., Rodríguez Victoria, J., & Madriñan Molina Raúl. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia. *Acta Agronomica*, 203-218.

Secretaría de Economía de los Estados Unidos Mexicanos. (2001). ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-051-1981). Distrito Federal, México.

SEMARNAT. (17 de Agosto de 2006). *INECC.gob.mx*. Obtenido de <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>

Stephen J. Mangum, P. I. (2009). Microwave Digestion –EPA Method 3052 on the Multiwave 3000. Estados Unidos.

Zavala Mendoza, I. (18 de Septiembre de 2007). ET-QU03 DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS: Cd, Pb, Cu, Zn, y Fe EN SEDIMENTO MARINO. Documento del SGC de los Laboratorios Institucionales de ECOSUR. Chetumal, Quintana Roo, México.

Zavala mendoza, I. (2013). *ET-QU05 DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN AGUA POR GENERACION DE VAPOR FRIO*. Documento del SGC de los Laboratorios Institucionales de ECOSUR. Chetumal, Quintana Roo, México.

Zavala Mendoza, I. (s.f.). ET-QU04 TRATAMIENTO DE LAVADO DE MATERIAL PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS. Documento del SGC de los Laboratorios Institucionales de ECOSUR. Chetumal, Quintana Roo, México.

Zuñiga, F. B. (1999). *Introducción al Estudio de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados*. Yucatan, México: UADY.