

Metales pesados y contaminantes orgánicos en descargas de aguas residuales de la empresa Huntsman, en Atotonilquillo (México), junio de 2012

Elaborado por Iryna Labunska, Kevin Brigden & David Santillo

Reporte 2012-03

Laboratorios de investigación de Greenpeace

Introducción

El 30 de marzo de 2012, el Laboratorio de Investigaciones de Greenpeace Internacional (A) recibió de Greenpeace México dos muestras de agua residual para su análisis. De acuerdo con los documentos provistos, las muestras fueron colectadas entre el 22 y 24 de marzo de 2012 de un tubo de descarga de la planta industrial de compuestos químicos propiedad de Huntsman y que se localiza sobre el Río Santiago, Estado de Jalisco. (i.e. misma localidad denominada MX12001, de los datos que previamente fueron informados en el reporte analítico GRL-AR-01-2012). La planta está reportada como manufacturera de colorantes en polvo y otras sustancias químicas auxiliares asociadas con la industria del textil.

Las muestras fueron analizadas cuantitativamente con el objetivo de establecer la presencia del rango común de metales pesados en muestras de agua, tanto completa como filtrada, para diferenciar entre metales asociados a partículas suspendidas de los que se encuentran disueltos en el agua. Además, las muestras fueron analizadas cualitativamente para determinar la presencia de compuestos orgánicos volátiles (por extracción mediante solventes) y de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés).

A.- Laboratorios de Investigación de Greenpeace
Colegio del Centro de Innovación en Biociencias Fase 2
Rennes Drive
Universidad de Exeter
Exeter EXA4 4RN, Reino Unido

Materiales y métodos

La concentración de metales pesados fue determinada mediante espectrometría de emisión de plasma atómica inductivamente acoplado (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-AES), seguido de una digestión ácida y usando referencias certificadas apropiadas de los materiales, además de los estándares internos del laboratorio. Tanto las concentraciones totales de las muestras completas (no filtradas) y de las concentraciones en forma disuelta en una muestra filtradas fueron determinadas independientemente. Las concentraciones de cromo hexavalente fueron determinadas mediante colorimetría, usando el método de difenil carbacida.

Los compuestos orgánicos semivolátiles fueron aislados de las muestras e identificados tanto como fue posible mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS), seguido de la extracción de la fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) con acetato de etilo, pentano y tolueno. Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) fueron identificados y cuantificados en todas las muestras tal y como se recibieron (sin pre-tratamiento), usando nuevamente cromatografía GC/MC con la técnica de introducción de la muestra *HeadSpace*. Los detalles de los procedimientos analíticos y la preparación de las muestras se presentan en el Apéndice 1.

Resultados y discusión

Los resultados de las muestras se describen a continuación: Las concentraciones de metales pesados y metaloides en las muestras filtradas (metales disueltos) y completas (metales suspendidos y disueltos) se presentan en la Tabla 1. Los contaminantes químicos orgánicos

GREENPEACE

identificados en las muestras se resumen, y se enlistan los compuestos orgánicos identificados en cada muestra de manera completa en el Apéndice 2.

Metales

La mayoría de los metales y metaloides estuvieron presentes en ambas muestras en niveles por debajo del límite de detección para los métodos analíticos empleados, y en estos casos los resultados se presentan en la Tabla 1 como '<xx', donde xx es el límite de detección del método para metales y metaloides individuales.

En general, las concentraciones de los metales cuantificadas en las dos muestras de aguas residuales indicaron que no hay presencia de contaminación por metales. Sin embargo, en la muestra MX12003 se había encontrado una concentración de 149 µg/l de zinc disuelto, algo mayor que las concentraciones de zinc que se esperan detectar en cuerpos de agua superficiales no contaminados, cuyo valor generalmente es inferior a 50 µg/l, con valores de la mediana comúnmente por debajo de 10 µg/l (ATSDR 2005a, Comber *et al.* 2008). En la muestra total (no filtrada), la concentración total de zinc fue un poco más alta (207 µg/l), indicando una pequeña cantidad adicional de zinc asociado con partículas suspendidas. En contraste, en la muestra colectada el 22 de marzo de 2012 (MX12002) se encontraron concentraciones de zinc disuelto y total de 51 µg/l y 58 µg/l, respectivamente.

En ambas muestras se detectaron concentraciones de bario, hierro y manganeso junto con cobre y níquel en la muestra completa (no filtrada) de la MX12003, pero a concentraciones que mostraron poca señal de elevación típica, por arriba de las concentraciones de fondo de estos metales en cuerpos de agua no contaminados.

Código de muestra	MX12002		MX12003	
	Filtrada	Completa	Filtrada	Completa
Antimonio	<50	<50	<50	<50
Arsénico	<50	<50	<50	<50
Bario	41	45	14	27
Cadmio	<5	<5	<5	<5
Cromo	<20	<20	<20	<20
Cromo (VI)	<50	<50	<50	<50
Cobalto	<20	<20	<20	<20
Cobre	<20	<20	<20	21
Hierro	199	236	61	95
Plomo	<50	<50	<50	<50
Manganeso	44	44	119	122
Mercurio	<2	<2	<2	<2
Níquel	<20	<20	<20	22
Selenio	<200	<200	<200	<200
Vanadio	46	53	46	46
Zinc	51	58	149	207

Tabla1. Concentraciones de metales pesados y metaloides (µg/l) en las muestras completa y filtrada de agua residual MX12002 & MX12003

Contaminantes orgánicos

En términos de complejidad y amplia composición de contaminantes orgánicos, las muestras MX12002 y MX12003 mostraron similitudes respecto a la muestra MX12001 (ver GRL-AR-01-2012), particularmente en cuanto a la presencia del surfactante 2, 4, 7, 9 -tetrametil-5-decino-4,7-diol o Surfíno, al igual que un número de derivados del indol (ver apéndice 2). Sin embargo, en las muestras MX12002 y MX12003 se detectó la sustancia peligrosa e irritante 2-

aminodifenilsulfona (CAS 42-98-7), conocida por ser usada como un intermediario de la manufactura de colorantes en polvo y ciertos farmacéuticos, entre otras aplicaciones (H302, H315, H319 y H335 bajo el GHS). También se detectó un compuesto indole trimetilado aunque aparentemente es un isómero diferente al identificado en la muestra MX12001, colectada en un fecha anterior.

En las muestras MX12002 y MX13003 se presentaron un número sustancial de picos, los cuales a pesar de una buena detección cromatográfica y espectro de masas adecuado, no se pudieron identificar con certeza a través de la comparación espectral. La naturaleza y en consecuencia el posible peligro potencial de estas sustancias sigue siendo desconocida. De hecho, ambas muestras, poco más de la mitad del número total de picos fue resuelto a través del análisis y pudieron ser identificados de manera confiable.

El análisis de la muestra MX12002 también produjo un prominente pico, identificado como 1,3-dihidro-1, 3,3-trimetil-2H-indol-2-ona (CAS 20200-86-6, conocido también como 2-(2-butoxi) etanol), una sustancia que también estuvo presente en la muestra MX12003, aunque apareció en una proporción menor. Entre los picos menos destacados en la muestra MX12002 fueron los compuestos químicos peligrosos e irritantes 2,3,3-trimetilindolenina (CAS 1640-39-7), 4-clorofenilsulfona (CAS 80-00-2) y metilbenceno sulfonato (CAS 80-12-2), este último usado como materia prima de colorantes y fármacos) capaz de causar alergias y reacciones en la piel en algunos individuos (H317). En la muestra MX12001, también identificado de manera confiable en la muestra MX12002, se detectó el Dietilenglicolmonobutil éter el cual es ampliamente usado como un solvente en la preparación de tintas y recubrimientos, al igual que algunos productos de limpieza especializados. Este compuesto es altamente soluble en agua y se prevé que experimente una rápida biodegradación en cuerpos de agua superficiales.

Aunque existen algunas claras similitudes entre las muestras, la MX12003 mostró también algunas propiedades distintivas, incluyendo la presencia de una gama de derivados de benzenaminas (anilinas), frente a una gama amplia de compuesto químicos asociados al uso y manufactura de colorantes en polvo. Ninguno de estos compuestos identificados en la muestra figura entre las 22 aminas sujetas a una eliminación en el uso de tintes azoicos en Europa. Sin embargo, se detectaron algunas sustancias muy peligrosas tanto para la salud humana como para el ecosistema acuático. Por ejemplo, el 2,5-dimetil anilina (CAS 95-78-3, también conocido como 2,5-dimetilbencenammina) el cual es clasificado bajo la GHS como muy tóxico para la vida acuática (H400), así como tóxico si es inhalado y al contacto con piel. El trifluorometil anilina (CAS 98-16-8, o 3-trifluorometilbencenammina) es también tóxico e irritante y puede causar daño significativo a largo plazo en órganos internos después de una exposición crónica. Un compuesto químico adicional de preocupación que se encontró en la descarga fue el 2,3-dihidro-1,3,3-trimetil-1H-indole (CAS 118-12-7), clasificado como muy tóxico para la vida acuática, con consecuencias negativas a largo plazo.

Entre otros compuestos de interés en la muestra fueron el dimetil bencenammina (CAS 121-69-7, o dimetil anilina), conocido por ser empleado como intermediario de la fabricación de ciertos colorantes, así como para acelerar el curado de resinas de poliéster, el dietil bencenammina (CAS 91-66-7) y el 1-metiletil bencenammina (CAS 768-52-5). Los tres compuestos son extremadamente tóxicos y son sustancias peligrosas, incluyendo para las especies acuáticas. Fue también encontrado como un componente menor de esta muestra el Ftalato ester DEHP (CAS 117-81-7), un contaminante ampliamente distribuido como resultado de su uso extensivo como un plastificador (especialmente en PVC suaves), éste se detectó en una región del cromatograma en el cual estuvo como co-eluyente en un número de picos. El DEHP es clasificado como tóxico para la reproducción, así como potencialmente peligroso para la vida acuática.

Apéndice 1: Detalles de las metodologías

Análisis para la extracción de compuestos orgánicos

Preparación

Se agregaron 20 µg de naftaleno deuterado como estándar interno (IS, por sus siglas en inglés) para cada porción de la muestra sujeta a la extracción. Las muestras agua/efluente (500 ml) fueron preparadas usando la técnica de extracción de fase sólida en la estación de trabajo Dionex AutoTrace, eluyendo con acetato de etilo, seguido por una mezcla de pentano y tolueno en una proporción de (95:5). Las extracciones obtenidas fueron concentradas a un volumen de 3 ml con una corriente de nitrógeno limpio y lavado antes de su análisis.

Cada extracción fue agitada con 3 ml de alcohol isopropil y 3 ml de agente TBA (mezcla de 3% de sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio y 20% de sulfito de sodio en agua des ionizada). Se dejó en reposo hasta obtener la separación de la fase orgánica. La fase de pentano fue colectada y eluída a través de la columna de Florisil, usando una mezcla de eluyente en una proporción de 95:5 pentano:tolueno. La extracción limpia se concentró hasta un volumen final de 1 ml como anteriormente se mencionó. Se agregaron 29 mg de bromonaftaleno a cada extracción como un segundo IS previo al análisis de GC-MS.

Análisis

Para determinar el total de compuestos orgánicos del monitoreo, las muestras fueron analizadas usando un cromatógrafo marca Agilent 6890 serie II GC con una columna de REstek Rtx-XJB (30m, 0.25mm ID, 0.25 µm de espesor de película) acoplado a un equipo Agilent 5973 Inerte MSD operado en modo EI y en interfaz con un sistema de datos Agilent Enhanced Chem Station. El programa de temperatura del horno del GC se llevó a cabo en la secuencia siguiente: la temperatura inicial fue de 35°C por 2 minutos, hasta alcanzar 260°C a 10°C por minuto, posteriormente a 320°C a 6°C por minuto (manteniéndose por 8 minutos). El gas acarreador fue helio, abasteciendo 1 ml/min. La identificación de los compuestos se llevo a cabo por cotejo con el espectro tanto con la librería de plaguicidas como con la Wiley 7N, usando un juicio experto cuando fue necesario para evitar identificación falsa. Además, tanto el espectro como el tiempo de retención de los compuestos aislados de las muestras se compararon contra aquellos obtenidos durante el análisis de GC-MS de las mezclas de estándares, conteniendo una gama de bencenos clorinados, fenoles, plaguicidas, bifenilos policlorinados (PCBs, por sus siglas en inglés), Ftalatos, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés) e hidrocarburos alifáticos.

Control de calidad

Para descartar cualquier posible contaminación como resultado de la manipulación de la muestra en el laboratorio, un número de blancos de extracción y solventes fueron analizados. Cualquier contaminante de fondo detectado en los blancos se retiraron del cromatograma, obtenido de la muestra antes de que fuera interpretado el espectro.

Análisis de compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

Métodos

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) fueron analizados usando un cromatógrafo de gas Agilent 6890 con una columna Rtx-624 (30m, 0.25mm ID, 1.4 µm de espesor de película) conectado a un *Headspace Sampler* Agilent 7694 y acoplado a un Agilen 5973N MSD operado en modo EI. La temperatura de programa del horno del GC incluyó una temperatura inicial de 35°C (mantenido por 4 min), aumentando a 5°C/min hasta 55°C y posteriormente 15°C por minuto hasta alcanzar 210 °C. El gas acarreador fue helio, suplementando 1 ml por minuto. En cada muestra, tres porciones de 10 ml fueron sub-muestreadas en viales de 20 ml. Una de las sub muestras fue analizada con el GC-MS en modo de monitoreo de ion total (SCAN) para identificar las mayor cantidad de compuestos orgánicos volátiles que se pudieran. La identificación de los compuestos fue a través de la comparación de los espectros con la librería

Wiley 7N, empleando un juicio de experto para evitar una mala identificación. Las dos submuestras restantes se emplearon para analizar cuantitativamente por duplicado los compuestos (VOCs) halogenados (clorinados, brominados y mezclas) que han sido detectados en las muestras. La cuantificación fue realizada en modo de monitoreo Ión selectivo (SIM), usando una calibración de punto externo de 5. La cuantificación de VOCs clorinados en las muestras de agua se presentan abajo en la Tabla 2.

Control de calidad

El método de los límites de detección (MDL, por su siglas en inglés) y los límites de cuantificación (LOQ, por sus siglas en inglés) fueron obtenidos usando los datos analizados de nueve replicas de la solución estándar. Se colectaron varias muestras de aire del laboratorio al mismo tiempo del submuestreo, junto a las muestras de reactivos en agua ultra pura que se usaron para la preparación de las soluciones de calibración estándar. La curva de calibración inicial de cada compuesto de interés fue verificado inmediatamente antes del análisis de la muestra, mediante un análisis de la calibración estándar en la concentración cercana al punto medio para el rango de calibración de los GC-MS.

Compuestos	MDL	LOQ
Tribromo metano	0.3	1.0
Tetracloro metano	0.3	1.1
Dicloro metano	0.2	0.7
Dibromocloro	0.4	1.5
Dibromo	0.3	1.0
Bromocloro	0.5	1.7
Tricloro	0.5	1.7
Tetracloro	0.6	2.0
1,2-dicloro -trans-etano	0.3	0.9
1,2,dicloro-cis-etano	0.2	0.8
1,1-dicloro etano	0.2	0.7
Dibromo etano	0.5	1.6
1,2-dicloro etano	1.1	3.8
1,1-dicloro etano	0.4	1.3
1,1,2,2- tetracloro etano	0.2	0.7
1,1,1- tricloro etano	0.4	1.3
1,1,1,2- tetracloro etano	0.4	1.5
Cloroformo	0.2	0.7
1,1,2,3,4,4-hexacloro-1,3-butadieno.	0.3	1.1

Tabla 2. Límites de detección (MDL) y límites de cuantificación (LOQ)

Análisis de metales pesados

Preparación

Para determinar la concentración de metales totales de las muestras de agua, una porción representativa para cada muestra completa fue acidificada mediante la adición de ácido nítrico hasta alcanzar una concentración final de 10% v/v. De manera independiente, una porción de cada muestra completa fue filtrada a través de un filtro inerte de 0.45 micrones y acidificada de la misma manera para permitir la determinación de metales disueltos en la muestra. 50 ml de cada muestra acidificada fue previamente digerida toda la noche a temperatura ambiente, posteriormente se calentó la muestra a 180°C por 15 minutos, usando una digestión asistida por microondas con un sistema CEM MARS Xpress, seguido por una temperatura de 180°C

sostenida durante otros 15 minutos. Las digestiones fueron filtrada en frío hasta alcanzar 50 ml con agua desionizada.

Análisis

Las muestras preparadas por digestión fueron analizadas por espectrometría de emisión atómica acoplada a plasma inductivamente (ICP-AES), usando un espectrómetro Varian MPX simultáneo. Los estándares de multi-elementos se emplearon a concentraciones de 0.5, 1.0, 2.5 y 10 mg/l respectivamente, y se usó una matriz pareada de las muestras como herramienta de calibración. Las muestras que excedieron el rango de calibración fueron diluidas por duplicado y vueltas a analizar. El análisis del contenido de mercurio en las muestras fue llevado a cabo de manera independiente. El mercurio (Hg) fue determinado usando un generador de vapor frío (ICP-AES; el ion mercurio, Hg(II), se redujo a mercurio elemental, Hg (0), a través de la reacción de la muestra con borohidrido de sodio (0.6 % peso/volumen), hidróxido de sodio (0.5% peso/volumen) y ácido de hidrocórico (10 molar). El vapor de mercurio elemental fue acarreado en una corriente de argón dentro del espectrofotómetro. Dos estándares de calibración fueron preparados a 10 µg/l y 100 µg/l, para la matriz pareada de las muestras.

Las concentraciones de cromo hexavalente fueron determinadas por colorimetría para cada muestra de agua, seguida de la filtración. 0.5 ml de una solución de prueba de 1,5-difenilcarbocida (preparado en fresco de 0.4 g de 1,5-difenilcarbocida, 20 ml de acetona, 20 ml de etanol, 20 ml de una solución de ácido ortofosfórico y 20 ml de agua desmineralizada) se agregó a 9.5 ml de la muestra filtrada. La solución se mezcló y dejó en reposo por 10 minutos para permitir la coloración completa. Se determinó la concentración a 540 nm, usando un espectrofotómetro, corrigiendo con un blanco preparado con agua desionizada, mediante una preparación fresca de dicromato de potasio a concentraciones de 0, 50, 100, 200 y 500 µg/l respectivamente. En caso de exceder el rango de calibración, las muestras fueron diluidas, por duplicado y nuevamente analizadas.

Control de calidad

Una de las muestras fue preparada para el análisis ICP en duplicado y analizadas para verificar la reproductibilidad del método, comparando con una muestra blanco (10% v/v de ácido nítrico en agua desionizada), y 4 mg/l de una solución de mezcla de metales para el control de calidad, así como otra de 80 µg/l de mercurio. Todas las muestras control fueron preparadas de manera idéntica a las muestras de la descarga.

La calibración del ICP-AES fue validada a través del uso de estándares para el control de calidad, los cuales fueron preparados a 4 mg/l y 0.4 mg/l, aunque de manera diferente al stock de reactivos para la calibración estándar del instrumento. Por generación de vapor en frío se analizó el mercurio, la calibración fue validada usando dos estándares de control de calidad (10 µg/l and 80 µg/l), preparado internamente para diferentes reactivos stock.

Para la determinación de cromo, una de las muestras fue preparada y analizada por duplicado, a lo largo de una muestra blanco, y dos soluciones de control de calidad de 100 y 400 µg/l preparados de manera idéntica a las muestras.

Para mayores detalles del método empleado se puede proveer en caso de solicitarlo.

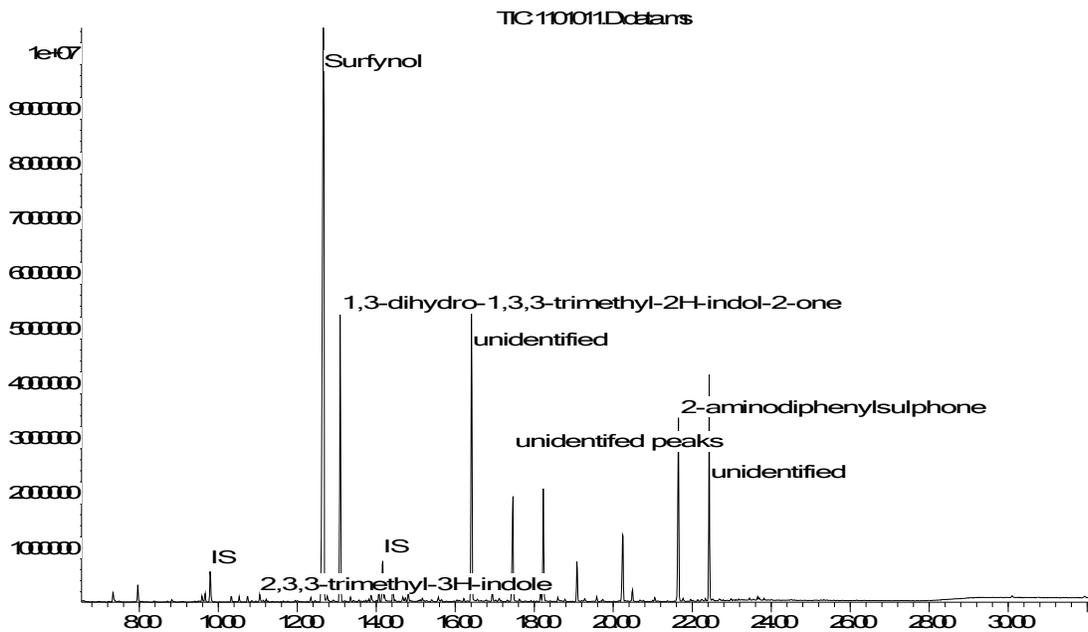
Apéndice 2: detalles del análisis analítico de los compuestos orgánicos semivolátiles para las muestras MX12002 y MX12003.

Los detalles de la revisión de datos se obtuvieron de los extractos de los solventes de las muestras a partir del análisis del GC-MS como se presentan abajo. Estos datos se enlistan sólo para aquellos compuestos orgánicos semivolátiles identificados (o identificados provisionalmente), seguido de la extracción de solventes pero no incluyen los compuestos orgánicos volátiles identificados a través de análisis independiente de las sub-muestras del análisis del GC-MC *headspace*.

NB: las referencias para la identificación provisional indicó una calidad de empare con la librería espectral, seguido de una interpretación experta, de entre 50 y 90%. Estos compuestos están incluidos en este apéndice para su cotejo final, pero no son referenciados en el cuerpo del reporte analítico debido a su naturaleza respecto a su identificación provisional. Se recomienda que los datos de las sustancias identificadas provisionalmente no se hagan públicos sin antes consultar a los Laboratorios de Investigación de Greenpeace.

Código de muestra	MX12002
Localidad	Huntsman (colorantes y otros auxiliares del textil)
Tipo de muestra	Agua residual
Fecha	22 de marzo de 2012
Descripción	Río Santiago, Jalisco.

Abundance



Time->

Número de compuestos aislados: 31

Compuestos identificados en más de un 90%:

CAS	Nombre
026216-93-3	2,3-dihidro-1,2-dimetil-1H-indol
000000-00-0	2,3-dihidro-3,3-dimetilindole-2-ona
000126-86-3	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Surfinol)
004273-98-7	2-aminodifenilsulfona
020200-86-6	1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ona
000000-00-0	3,3-dimetil-2,3-2H-quinolin-2-ona
001640-39-7	2,3,3-trimetil-3H-indole
000080-00-2	1-cloro-4-(fenilsulfonil)-benceno*
000080-18-2	ácido dibencensulfónico ester de metilo
000112-34-5	2-(2-butoxi)etanol

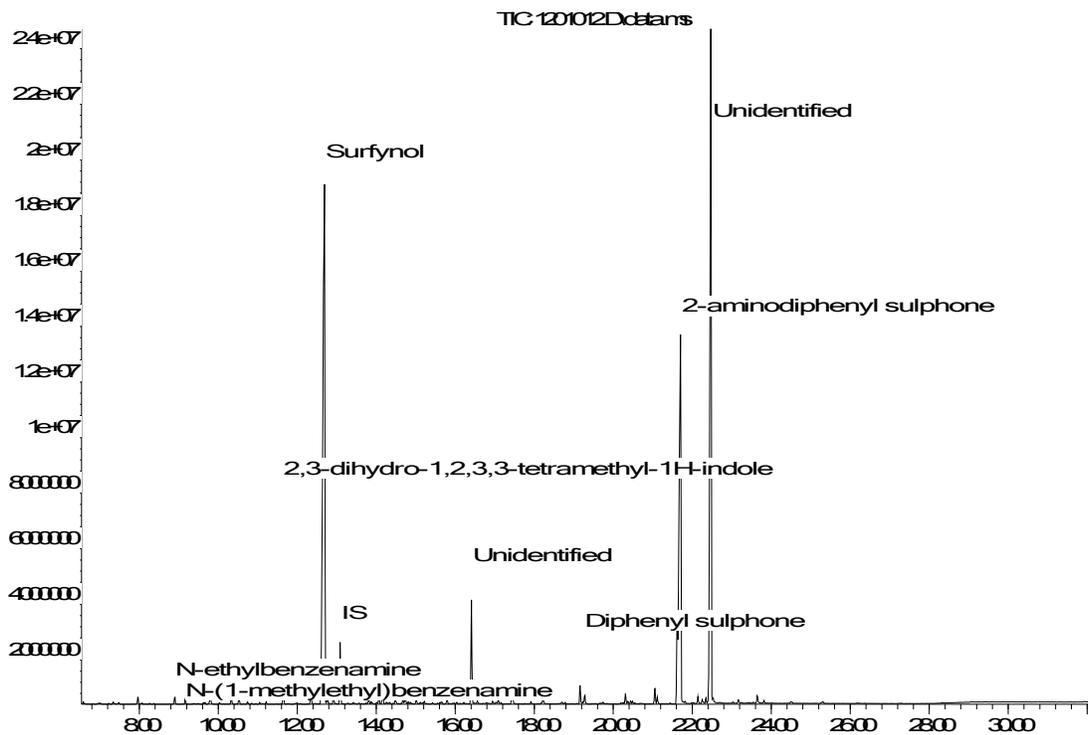
Compuestos identificados provisionalmente

CAS	Nombre
000106-62-7	2-(2-hidroxiopropoxi)-1-propanol
017626-86-7	2-isopropilbenzotiazol
000142-30-3	2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol
004567-37-7	6-metilnafto [2,1-b] tiofeno

* componente menor del total de iones del cromatograma

Sample code	MX12003
Localidad	Huntsman (colorantes y otros auxiliares de textiles)
Tipo de muestra	Agua residual
Fecha	24 de marzo de 2012
Descripción	Río Santiago, Estado de Jalisco

Abundance



Time >

Número de compuestos aislados: 52
Compuestos identificados en un 90%:

CAS	Nombre
001971-46-6	1,2,3-trimetil-1H-indole
013034-76-9	2,3-dihidro-1,2,3,3-tetrametil-1H-indole
000118-12-7	2,3-dihidro-1,3,3-trimetil-1H-indole
000000-00-0	3,3-dimetil-2,3-2H-quinolin-2-ona
000000-00-0	2,3-dihidro-3,3-dimetilindol-2-ona
000126-86-3	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Surfinol)
004273-98-7	2-aminodifenilsulfona
020200-86-6	1,3-dihidro-1,3,3-trimetil-2H-indol-2-ona
001640-39-7	2,3,3-trimetil-3H-indole
117526-80-4	4.tert-butil-1,2-benceneditioil*
000000-00-0	5-tert-butil-7-cloro-1H-indole
000095-78-3	2,5-dimetil-bencenamina
000098-16-8	3-(trifluorometil)-bencenamina
000121-69-7	N,N-dimetil-bencenamina
000768-52-5	N-(1-metiletil)-bencenamina
000103-69-5	N-etil-bencenamina
000080-00-2	1-cloro-4-(fenilsulfonil)-benceno
000117-81-7	Bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP)*
000127-63-9	Difenil sulfona
000091-66-7	N,N-dietilbencenamina
000120-83-2	2,4-dicloro fenol (SIM)

Compuestos identificados provisionalmente

CAS	Nombre
092495-58-4	2-(metoximetil)bifenil
017626-86-7	2-isopropilbenzotiazole
123471-64-7	8-etil-2-metiltioindolicina
101327-54-2	6-metoxi-2-(1-buten-3-il)-naftaleno
001780-19-4	1,2,3,4-tetrahidro-2-metil-quinolina
055049-68-8	Trans-1,2,3-trimetilindolina
003213-28-3	3,5-dimetoxifen etilamina*

* componentes menores del total de iones del cromatograma

GREENPEACE