

Contaminación de suelos por metales pesados debido a la presencia de pilas gastadas

Soil pollution by heavy metals due to the presence
of spent batteries

Keiber Alberto Marcano Godoy ⁽¹⁾

profkmarcano@hotmail.com

Pedro Luis Delvasto Angarita ⁽²⁾

pdelvast@gmail.com

⁽¹⁾ **Universidad Pedagógica Experimental Libertador.
Instituto Pedagógico de Caracas, Venezuela**

⁽²⁾ **Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Universidad Industrial de Santander, Colombia**

Artículo recibido en Noviembre de 2015 y publicado en mayo de 2016

RESUMEN

La investigación tuvo como finalidad determinar, en suelos, la concentración de metales pesados provenientes de pilas gastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH. Para ello se emplearon columnas de percolación en las cuales se colocó suelo natural con muestras de pilas abiertas y cerradas. Las columnas fueron irrigadas con agua destilada durante 20 semanas. Transcurrido este tiempo, se extrajeron muestras de suelo de las columnas a distintas profundidades y se analizó el contenido total de metales pesados en los mismos, mediante espectroscopia de absorción atómica aplicando una metodología de extracción secuencial. Se encontró que los metales Zn, Mn, Ni, Cd, Co y Fe excedieron los límites permitidos por las normativas ambientales venezolanas en términos de concentración para el suelo que contenía pilas abiertas. Para los suelos que contenían pilas cerradas, solamente se cuantificó Mn y Fe, aunque por debajo de los límites permitidos.

Palabras clave: *Contaminación de suelos; pilas gastadas; extracción secuencial; metales pesados; espectroscopia de absorción atómica*

ABSTRACT

The aim of this work was to determine the concentration of heavy metals

in soil, when placed in contact with spent batteries of several types, i.e. alkaline, Ni-Cd and Ni-MH worn. For this, open and closed batteries were located inside percolation soil columns. The soil columns were irrigated with distilled water for 20 weeks. After this time, soil samples taken from the columns, at different depths were analyzed for its content in heavy metals, by atomic absorption spectroscopy using a methodology sequential extraction. It was found that, in soil columns containing open batteries, the metals Zn, Mn, Ni, Cd, Co and Fe exceeded the concentration limits allowed by the Venezuelan environmental regulations in terms. For soils containing closed batteries, only Mn and Fe was quantified, but found to be below regulation limits.

Key words: *Soil contamination; low batteries; sequential extraction; heavy metals; atomic absorption spectroscopy*

INTRODUCCIÓN

La vida en el planeta se sustenta en las relaciones que hay entre los seres vivos y su ambiente, las cuales generan un intercambio continuo de materia y energía. Por esto, ningún ser puede vivir aislado e independiente del ambiente que lo rodea, desenvolviéndose de esta manera en un ecosistema, el cual no es más que un conjunto de interacciones que se dan entre los organismos y el ambiente donde viven, pudiendo ser este una laguna, una ciudad, una isla, un bosque, un campo, entre otros (Sánchez, Guerrero y Castellanos, 2005).

La luz solar, la temperatura, el agua, el aire y el suelo, influyen directamente en cualquier ecosistema, sin embargo, haciendo énfasis en el suelo, el mismo constituye el sustrato sobre el cual viven numerosos seres vivientes, es de gran importancia para los seres vivos, ya que sobre él se asientan las especies vegetales, que además sirven como base de sustentación de las especies animales terrestres. También, sobre el suelo, el ser humano ha desarrollado sistemas de cultivo y de cría de animales, para su alimentación y provecho (Macías, 2000).

A pesar de conocerse la importancia que tienen los suelos sobre la vida en la Tierra, se observa cómo tras el pasar de los años, los mismos se han visto afectados por las actividades antropogénicas gracias a los avances

científicos y tecnológicos de la actual sociedad, causando a su vez efectos perjudiciales a largo plazo, daños directos a la salud humana y al mismo ambiente de manera integral. La contaminación de los suelos puede ser debido a actividades agrícolas, explotación forestal y eliminación de desechos domésticos e industriales, siendo éste último uno de los más preocupantes, ya que la basura y los desechos de sustancias químicas que se generan en el hogar y en la industria, son potencialmente más contaminantes para los suelos en relación a los dos primeros (Sánchez, 2003).

Aunado a lo anterior, uno de los desechos domésticos más comunes en cualquier basura, son las pilas o baterías gastadas, puesto que infinidad de aparatos electrónicos de uso cotidiano necesitan de este dispositivo para el suministro continuo de energía, y que una vez ha cumplido su ciclo de vida útil y se ha agotado, lo más idóneo para el consumidor es deshacerse del mismo rápidamente y arrojarlo al basurero, en vez de colocarlos en un lugar seguro mientras se busca la forma en que puedan procesarse para recuperar los componentes metálicos valiosos que contienen (Marcano y Delvasto, 2013).

Se conoce que varios de los componentes usados para la fabricación de las pilas son tóxicos y, por tanto, contaminan el ambiente y pueden afectar la salud humana, siendo los elementos más frecuentes de contaminación de suelos provocada por la mala disposición de estos dispositivos, los metales como Hg, Zn, Ni, Cd, Pb y Mn (Prosperi, 2005), englobándose bajo la categoría de metales pesados contaminantes.

En este sentido, la presente investigación tiene como objetivo cuantificar la concentración de metales pesados presentes en los suelos que han estado en contacto con pilas gastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH de tamaño AA, de marca comercial y disponible en el mercado venezolano. Igualmente, se determinará la asociación de estos metales pesados a las fracciones del suelo (soluble, intercambiable y orgánica) mediante extracción secuencial; ambos análisis se realizaron empleando la técnica de espectroscopía de absorción atómica a la llama.

MÉTODO

Investigación de carácter descriptiva, tomando en cuenta a Arias (1999), pues permite la caracterización de un hecho con el fin de establecer su estructura o comportamiento. Además, está enmarcada en una investigación experimental, ya que los datos se van a recoger de manera sistemática cuando se simule en el laboratorio las condiciones propias de la disposición inadecuada de pilas y baterías gastadas en el suelo.

La población está conformada por las pilas y baterías en desuso, tomándose como muestra las pilas de tipo alcalina (primarias), Níquel-Cadmio (Ni-Cd) y Níquel-Hidruro Metálico (Ni-MH) (secundarias), de marca comercial, disponibles en el mercado venezolano y de tamaño AA.

Degradación acelerada de las muestras de pilas gastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH, de tamaño AA, disponibles en el mercado venezolano

Se siguió la metodología planteada por Marcano (2013). En primer lugar, se tomó una prensa de metal y se fijó sobre una base dura y plana para luego, colocar la muestra de pila gastada sobre la misma forma horizontal, una vez determinado previamente su masa. Ya sujeta la pila, se le realizó un corte longitudinal con ayuda de una segueta de metal, luego se colocó de forma vertical en la prensa de metal y se ejerció presión para que el corte se expandiera mucho más, permitiendo así una abertura mucho mayor en relación a la realizada inicialmente y así, la disponibilidad de los metales pesados que componen las muestras de pilas sea mayor y entren en contacto con el suelo y el agua destilada que simulaba un proceso de lluvia.

Diseño, montaje y procedimientos de riegos de las columnas de percolación

Las columnas fueron construidas tomando en cuenta datos geométricos adaptados de la norma ASTM E2242-02 en concordancia con lo

expuesto por Ibáñez (2009) hasta ensamblar un total de siete columnas. El contenido interno de las columnas se ve reflejado en la figura 1. La primera columna consistió en solo suelo natural sin ninguna muestra de pila gastada, la segunda y tercera columna tenían una pila de tipo alcalina abierta y cerrada, respectivamente; la cuarta y la quinta columna una pila de tipo Ni-Cd abierta y cerrada, respectivamente y; la sexta y séptima columna una pila de tipo Ni-MH abierta y cerrada, respectivamente.

Ya confeccionadas las siete columnas de percolación, se procedió a agregar 335mL de agua destilada en un día específico y durante 20 semanas, siendo un riego por semana para intercalar ciclos de riego/sequedad de seis días. Agregando esta cantidad de agua y por el tiempo ya descrito, se estarían simulando aproximadamente dos años de exposición continua de las muestras de pilas gastadas al ambiente con ciclos de riego/sequedad. La figura 2 reproduce una fotografía con las siete columnas de suelo confeccionadas para la experimentación.

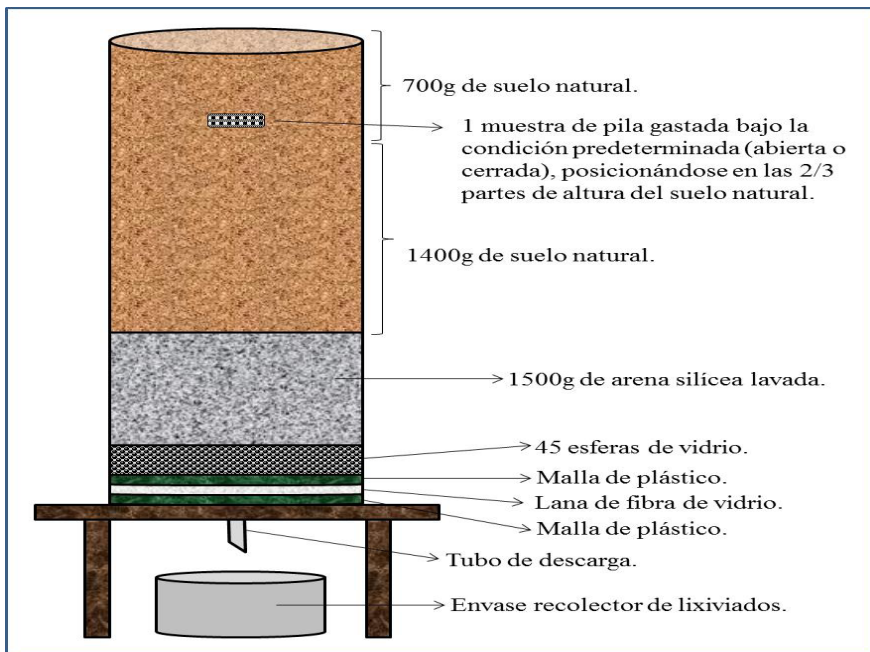


Figura 1. Esquema del contenido interno presente en las columnas de percola-



Figura 2. Fotografía de las columnas de percolación ensambladas y con las muestras de pilas gastadas en su interior.

Análisis del contenido total de los metales pesados Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe presentes en el suelo después de los ciclos de irrigación

Para determinar la concentración total de los metales pesados en las distintas columnas de suelo, se midió sobre las mismas los rangos de altura de 0 a 6cm, de 6 a 12cm, de 12 a 18cm y de 18 a 24cm de profundidad. Luego, se extrajo por separado cada uno de los rangos de profundidad, se almacenaron en envases de plásticos previamente rotulados para ser secados en una estufa a 60°C durante 24 horas. Ya seca la muestra de suelo, se pesó 2g de la misma, se agregó a un vaso de precipitado y se disolvió en una mezcla de 3mL de HCl al 37% con 1mL de HNO₃ al 65%, dando una relación de 3:1 (mezcla de agua regia) junto a 5mL de agua destilada.

Se dejó reaccionar la mezcla por 48 horas y a temperatura ambiente, luego se agregó a la mezcla cinco gotas de H_2O_2 al 10% v/v y se dejó reaccionar nuevamente por 5 minutos y a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla y se recogió en un matraz aforado para analizar el contenido total de metales pesados a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica. Dicho procedimiento se realizó para todos los niveles de profundidad, por triplicado y para las siete columnas de suelo, por lo que los resultados que se mostrarán más adelante son el promedio de las medidas.

Análisis por extracción secuencial de los metales pesados Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe presentes en el suelo después de los ciclos de irrigación

Debido a que en la parte anterior se ha separado cada uno de los niveles de profundidad para cada columna de suelo y se han secado las muestras de suelo, se aplicó la metodología descrita por Marcano y Delvasto (2013) presente en la figura 3. Esto se realizó por triplicado para cada rango de profundidad hasta obtener un total de doce muestras para una sola columna. De forma análoga sucede con el resto de las columnas.

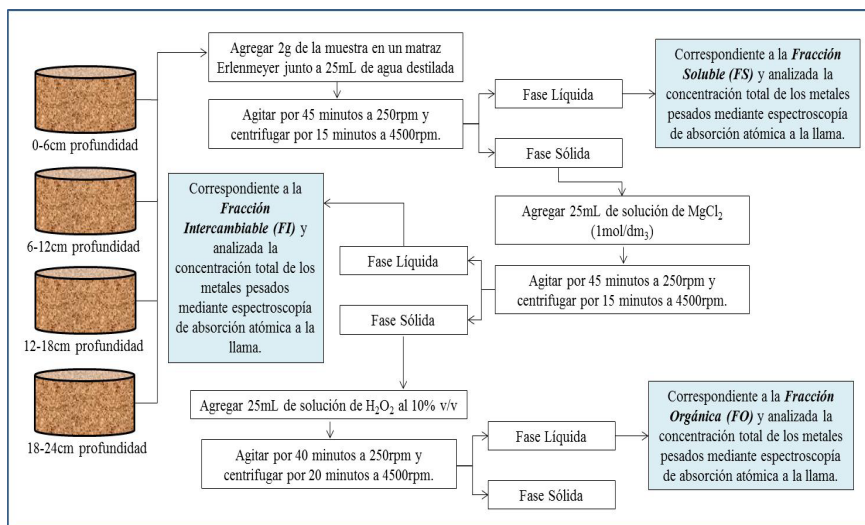


Figura 3. Procedimiento experimental para el análisis del suelo a diferentes rangos de profundidad por medio de técnicas de extracción secuencial.

RESULTADOS

Contenido total de los metales pesados Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe presentes en el suelo después de los ciclos de irrigación

Para las columnas de suelo que contenían muestras de pilas de tipo alcalina, se cuantificaron los metales Zn, Mn y Fe; las que contenían pilas de tipo Ni-Cd se cuantificaron los metales Ni, Cd y Fe y, para las que contenían pilas de tipo Ni-MH se cuantificaron los metales Ni, Co y Fe. Para el caso de la columna control, que no contenía ninguna pila, se cuantificaron todos los metales mencionados anteriormente con la finalidad de establecer comparación.

La selección de dichos metales para cada tipo de pila en específico se debe a que de acuerdo a lo reportado por autores como Vincent y Scrosati (1997), Besenhard (1999), Root (2011), Díaz (2013), Linden y Reddy (2002), Moccia (2013) y Zambrano (2013), estos son los elementos mayoritarios para estos tipos de pilas en su material electródico sin importar el tipo de marca de procedencia.

El siguiente cuadro representa la concentración (mg/Kg) de Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe para la columna control en los cuatro rangos de profundidad del suelo extraído.

Cuadro 1. Resultados obtenidos de la concentración de Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe en el suelo de la columna control a diferentes niveles de profundidad.

Nivel de Profundidad (cm)	Concentración (mg/Kg)					
	Ni	Cd	Zn	Mn	Co	Fe
0 – 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8754,7
6 – 12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8437,5
12 – 18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8854,4
18 – 24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9340,0

Nota. Ni = Níquel; Cd = Cadmio; Zn = Zinc; Mn = Manganeso; Co = Cobalto; Fe = Hierro; cm = Centímetros.

Columnas con pilas alcalinas

El siguiente cuadro muestra la concentración de los metales Zn, Mn y Fe para la muestra de suelo que contenían pilas de tipo alcalina abierta y cerrada en los cuatro rangos de profundidad.

Cuadro 2. Resultados obtenidos de la concentración de Zn, Mn y Fe en el suelo de la columna que contiene una pila de tipo alcalina cerrada y abierta a diferentes niveles de profundidad.

Nivel de Profundidad (cm)	Concentración (mg/Kg)					
	Zn		Mn		Fe	
	PC	PA	PC	PA	PC	PA
0 – 6	0,0	0,0	0,0	0,0	14230,8	14753,9
6 – 12	0,0	23355,3 [▲]	491,1	5296,1 [▲]	13058,8	48355,3 [▲]
12 – 18	0,0	563,1 [▲]	174,8	495,2	10495,2	11805,8
18 – 24	0,0	106,9	0,0	80,2	4895,8	5686,8

Nota. Zn = Zinc; Mn = Manganeseo; Fe = Hierro; PC = Pila Cerrada; PA = Pila Abierta; cm = Centímetros. [▲] Sobrepasa los límites permisibles por la Norma para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos de Venezuela, Decreto 2635. ^Δ Sobrepasa los límites permisibles por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

De acuerdo a los resultados del cuadro anterior, para las muestras de suelo que estuvieron en contacto con pilas de tipo alcalina abierta y cerrada, los metales Zn, Mn y Fe sobrepasan los límites permisibles por las normativas ambientales para suelos contaminados cuando las mismas están abiertas. Para las que están cerradas no se detectó contaminación alguna.

Para el elemento Zn, se aprecia como en las alturas de 6 a 12cm de profundidad se registra una concentración de 23355,3mg/Kg y para la altura de 12 a 18cm de profundidad, una concentración de 563,11mg/Kg. En ambas alturas, la concentración excede el límite permisible por la Norma para el Control y Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (1998) de Venezuela (normativa nacional), el cual es 500mg/Kg, por ende este suelo se encuentra contaminado, ya que si se compara con la columna control, que no tenía ninguna pila gas-

tada, estos suelos no contenían Zn en ninguna de sus alturas, por lo que se presume que el Zn presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de la pila alcalina. De acuerdo a Sabroso y Pastor (2004), esta contaminación por Zn puede originar irritación del tracto gastrointestinal, dermatitis y úlceras cutáneas y sobre los ecosistemas, el exceso de este metal, aun cuando forma parte de los micronutrientes de las plantas, puede inhibir el crecimiento de las mismas.

Respecto al Mn, se registraron valores tanto para las pilas abiertas y cerradas, sin embargo, para aquellas que están cerradas, la concentración detectada no excede los límites permisibles por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2005) (EPA/USA), caso contrario para las pilas abiertas, en donde se registran valores de concentración de Mn en la altura de 6 a 12cm de profundidad de 5296,1mg/Kg, siendo esta la única altura que sobrepasa los límites permisibles por la EPA/USA, el cual es 1500mg/Kg, por lo que este suelo se encuentra contaminado. Al comparar con la columna control, estos suelos no contenían Mn en ninguna de sus alturas, por lo que el Mn presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de la pila alcalina gastada. Para el resto de las alturas, a medida que se desciende en la columna, la concentración de Mn va disminuyendo y alejándose del límite permisible.

Según Sabroso y Pastor (2004), los efectos de esta contaminación por parte del Mn en la salud humana, es que el mismo se puede concentrar en los pulmones, hígado, riñones, corazón, huesos y cerebelo. A largo plazo puede generar intoxicación crónica, síntomas neurológicos, debilidad general y problemas respiratorios. Sobre los ecosistemas no se han reportado daños significativos, por lo que su ecotoxicidad es muy baja.

Finalmente, para el Fe se registraron valores en términos de concentración para ambas pilas, estando los de la pila cerrada por debajo de los límites permisibles, mientras que para la pila abierta, en la altura de 6 a 12cm de profundidad, la concentración detectada fue de 48355,3mg/Kg, excediendo los límites permisibles por la EPA/USA (2005), el cual está en un rango de 17000 y 25000mg/Kg, por lo que este suelo se encuentra

contaminado. En cuando a los efectos de esta contaminación sobre la salud humana, es que pueden producir irritación de los pulmones y al tracto gastrointestinal y neumoconiosis. Sobre los ecosistemas, no se han reportado daños significativos, por lo que su ecotoxicidad es muy baja, al igual que para el Mn (Sabroso y Pastor, 2004).

Columnas con pilas Ni-Cd

El siguiente cuadro muestra la concentración de los metales Ni, Cd y Fe para las muestras de suelo que contenían pilas de tipo Ni-Cd abierta y cerrada en los cuatro rangos de profundidad.

Cuadro 3. Resultados obtenidos de la concentración de Ni, Cd y Fe en el suelo de la columna que contiene una pila de tipo Ni-Cd cerrada y abierta a diferentes niveles de profundidad.

Nivel de Profundidad (cm)	Concentración (mg/Kg)					
	Ni		Cd		Fe	
	PC	PA	PC	PA	PC	PA
0 – 6	0,0	0,0	0,0	0,0	15123,1	16169,2
6 – 12	0,0	10900,0 ^Δ	0,0	815,8 [▲]	13117,7	42717,1 ^Δ
12 – 18	0,0	0,0	0,0	0,0	10174,8	10203,9
18 – 24	0,0	0,0	0,0	0,0	5336,4	5173,7

Nota. Ni = Níquel; Cd = Cadmio; Fe = Hierro; PC = Pila Cerrada; PA = Pila Abierta; cm = Centímetros.
 ▲ Sobrepasa los límites permisibles por la Norma para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos de Venezuela, Decreto 2635. Δ Sobrepasa los límites permisibles por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

De acuerdo a los resultados del cuadro 3, los metales Ni, Cd y Fe sobrepasan los límites permisibles por la normativa ambiental y la EPA/ USA cuando la pila está abierta, mientras que para las que está cerrada no se detectó contaminación alguna. En el caso del Ni, para la altura de 6 a 12cm de profundidad se registra una concentración de 10900,0mg/Kg, excediendo el límite permisible por la EPA/USA, el cual es 70mg/Kg y que por ende se encuentra contaminado, ya que si se compara con la columna control, estos suelos no contenían Ni en ninguna de sus alturas, por lo que el Ni presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de la pila Ni-Cd gastada.

Los efectos de esta contaminación por Ni en la salud humana es que permite producir cáncer bronquial, alergias, rinitis, sinusitis y enfermedades respiratorias. Sobre los ecosistemas, diversas especies de plantas ven reducido su crecimiento con concentraciones superiores a 20mg/Kg (Sabroso y Pastor, 2004).

Para el Cd, se registró concentración del mismo en la altura de 6 a 12cm de profundidad cuando el suelo está en presencia de una pila abierta, siendo el mismo de 815,8mg/Kg y que sobrepasan los límites permisibles por la normativa nacional, el cual es 10mg/Kg y que por ende, se encuentra contaminado, ya que si se compara con la columna control, estos suelos no contenían Cd en ninguna de sus alturas, por lo que el Cd presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de una pila Ni-Cd gastada. Los efectos de esta contaminación en la salud humana es depositándose el Ni en el hígado y los riñones, igualmente pueden provocar neumonitis y edema pulmonar. Sobre los ecosistemas, los peces se ven mayormente afectados y el crecimiento regular de las plantas tiende a inhibirse (Sabroso y Pastor, 2004).

Finalmente, para el Fe se registraron valores en términos de concentración para los suelos que contenían una pila abierta y cerrada, estando los de la pila cerrada por debajo de los límites, mientras que para la pila abierta en la altura de 6 a 12cm de profundidad, se cuantificó 43717,1mg/Kg, excediendo los límites permisibles por la EPA/USA, por lo que este suelo se encuentra contaminado.

Columnas con pilas Ni-MH

El siguiente cuadro muestra la concentración de los metales Ni, Co y Fe para muestras de suelo que contenían pilas de tipo Ni-MH abierta y cerrada en los cuatro rangos de profundidad.

Cuadro 4. Resultados obtenidos de la concentración de Ni, Co y Fe en el suelo de la columna que contiene una pila de tipo Ni-MH cerrada y abierta a diferentes niveles de profundidad.

Nivel de Profundidad (cm)	Concentración (mg/Kg)					
	Ni		Co		Fe	
	PC	PA	PC	PA	PC	PA
0 – 6	0,0	0,0	0,0	0,0	8126,2	7901,2
6 – 12	0,0	4753,3 ^Δ	0,0	1072,37 ^Δ	11600,0	15646,2
12 – 18	0,0	0,0	0,0	0,0	8500,0	10592,2
18 – 24	0,0	0,0	0,0	0,0	4163,6	4671,9

Nota. Ni = Níquel; Co = Cobalto; Fe = Hierro; PC = Pila Cerrada; PA = Pila Abierta; cm = Centímetros. ^ΔSobrepasa los límites permisibles por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

En el cuadro anterior, se aprecia la presencia de Ni en la altura de 6 a 12cm de profundidad con una concentración de 4753,3mg/Kg, excediendo el límite permisible por la EPA/USA y por lo tanto se encuentra contaminado, ya que si se compara con la columna control, estos suelos no contenían Ni en ninguna de sus alturas, por lo que el Ni presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de una pila Ni-MH gastada.

Para el Co se registró concentración en la altura de 6 a 12cm de profundidad cuando la pila está abierta, siendo el mismo de 1072,37mg/Kg y excediendo el límite permisible por la EPA/USA, el cual es 20mg/Kg, y que por ende se encuentra contaminado, ya que si se compara con la columna control, estos suelos no contenían Co en ninguna de sus alturas, por lo que el Co presente en los suelos contaminados se debe a la presencia de una pila Ni-MH gastada. Los efectos de esta contaminación pueden causar en la salud humana la afectación del contenido hemoglobínico, insuficiencia cardíaca y del miocardio. Sobre los ecosistemas, su ecotoxicidad es extremadamente alta para los medios acuáticos específicamente y relativamente medio para el medio terrestre (Sabroso y Pastor, 2004).

Finalmente, para el Fe se registraron valores en términos de concentración para los suelos que contenían ambas pilas, sin embargo, en nin-

guna de las alturas estudiadas se excedían los límites permisibles por la EPA/USA, por lo que este suelo no se encuentra contaminado por la presencia de este metal.

Análisis por extracción secuencial de los metales pesados Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe presentes en el suelo después de los ciclos de irrigación

Para esta investigación, solo se analizaron las fracciones solubles (FS), intercambiables (FI) y orgánicas (FO), ya que en estas fracciones es donde se encuentran más biodisponibles los metales en estudio y por ende, más contaminantes. En relación a los resultados obtenidos, para la columna control, el porcentaje de Ni, Cd, Zn, Mn y Co para la FS, FI y FO es de cero, para todos los rangos de profundidad, solamente se determinó un 5% de Fe asociado únicamente a la FS del suelo en los cuatro rangos de profundidad.

Columnas con pilas alcalinas

De acuerdo a los resultados obtenidos en el cuadro 5 y representados en el gráfico 1, el elemento Zn se encuentra presente mayoritariamente en la altura de 6 a 12cm de profundidad para la FS, FI y FO del suelo cuando la pila está abierta. A medida que se desciende en la columna, se aprecia que a la altura de 12 a 18cm de profundidad el Zn se encuentra presente en la FI y FO. En cuando a los rangos de altura de 0 a 6cm y 18 a 24cm, la ausencia de este metal es definitiva, al igual que para las diferentes alturas de la columna control, lo que permite presumir que la presencia de este metal en el suelo y en las distintas fracciones estudiadas, se debe a la presencia de la pila alcalina gastada abierta. En relación a la pila cerrada, la ausencia de Zn es definitiva en todas las alturas estudiadas.

Para el elemento Mn, el mismo se encuentra ausente en todas las alturas del suelo en cuando a la FS para las pilas abiertas, su presencia está marcadamente en la FI y mucho más en la FO en la altura de 6 a 12cm. En esta misma altura, para el suelo que contiene la pila alcalina cerrada, se aprecia Mn en la FO, lo que indica que para ambas pilas, tanto abierta

Cuadro 5. Resultados obtenidos de la distribución porcentual de los metales Zn, Mn y Fe en las distintas fracciones del suelo provenientes de una pila alcalina abierta y cerrada.

Distribución del Zinc (Zn)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		
0-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
6-12	5,0	0	0	5,4	0	0	5,3	0	0	84,3
12-18	0	0	0	5,3	0	0	5,2	0	0	89,5
18-24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100

Distribución del Manganeso (Mn)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		
0-6	0	0	0	0,4	0	0	7,0	0	0	92,6
6-12	0	0	0	16,7	0	0	40,7	14,5	0	42,6
12-18	0	0	0	5,3	0	0	35,2	9,3	0	59,5
18-24	0	0	0	0	0	0	13,0	0	0	87,0

Distribución del Hierro (Fe)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		Pila Abierta	Pila Cerrada		
0-6	6,2	5,7	0	0	0	0	0	0	0	93,8
6-12	9,3	6,4	0	0	0	0	0	0	0	90,7
12-18	8,4	5,8	0	0	0	0	0	0	0	91,6
18-24	6,7	5,7	0	0	0	0	0	0	0	93,3

Nota. Zn = Zinc; Mn = Manganeso; Fe = Hierro; FS = Fracción Soluble; FI = Fracción Intercambiable; FO = Fracción Orgánica; OF = Otras Fracciones; cm = Centímetros.

y cerrada, permite que este metal se asocie a las fracciones de suelo con un alto poder contaminante.

En este mismo sentido, a medida que se va descendiendo en la columna, el Mn sigue estando asociado a las FI y FO del suelo, cuando hay una pila abierta en una altura de 12 a 18cm, cuya proporción es menor en relación a la altura anterior pero que demuestra una alta movilidad del metal a lo largo de la columna. De forma análoga sucede con los suelos que contienen la pila cerrada, con la diferencia que el Mn únicamente se encuentra asociado a la FO, muy por debajo de la altura anterior. En cuando a la altura de 18 a 24cm de profundidad, se sigue apreciando la presencia del Mn pero esta vez solo en la FO con una pila abierta, mientras que para el suelo con una pila cerrada, está ausente en todas las fracciones estudiadas en esta altura.

Se puede decir entonces que el Mn tiene una alta movilidad a lo largo de la columna de suelo y por ende, un alto poder contaminante aun cuando las dos pilas están en condiciones diferentes, puesto que los porcentajes determinados para cada altura son muy significativos. Igualmente, al realizar la comparación de dicho metal con los resultados obtenidos en la columna control, se aprecia que en ninguna de las tres fracciones estudiadas estuvo presente este metal, lo que permite presumir que la presencia del Mn en las muestras de suelo que contenían las pilas de tipo alcalina, se debe precisamente a la presencia de este residuo tecnológico, el cual contiene como compuesto químico principal a este elemento. Finalmente, elemento Fe en todas las alturas estudiadas estuvo únicamente asociado a la FS del suelo con una pila abierta y cerrada; en ningún momento se encontró el mismo para el resto de las fracciones estudiadas.

De manera general, la poca movilidad de los metales que se estudiaron para este tipo de pila se puede deber a diversos factores, sin embargo, de acuerdo a los parámetros determinados en la presente investigación, se tratará en primer lugar a la influencia del pH del suelo, ya que la mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, con la excepción de arsénico, molibdeno, selenio y cromo, los cuales tienden a

estar más disponibles a pH alcalino. En cuando a su movilidad, en condiciones de acidez del suelo, la misma es creciente, mientras que para pH en condiciones alcalina, la misma es escasa, a excepción de los metales mencionados anteriormente (García y Dorronsoro, 1999).

Aunado a lo anterior, al registrar el comportamiento del pH en los lixiviados de las columnas que contienen una pila alcalina gastada, los mismos fueron alcalinos y mantenidos dentro de un rango de 7,5 y 10, sin alcanzar la acidez, lo que justifica la poca movilidad de los metales en la columna, específicamente para el elemento Zn, cuya movilidad es escasa. Por otro lado, se puede asumir la absorción de los metales Zn, Mn y Fe por parte de las plantas que crecieron en las columnas y que constituyen micronutrientes para su crecimiento y otras funciones metabólicas.

En relación a la asociación de los metales en estudio en las diferentes fracciones, se aprecia que el Zn y Fe proveniente de la muestra de pila alcalina gastada se asocia a la FS, permitiendo que los mismos entre en contacto directo con el agua y se disuelvan sin ningún problema. Por su parte, el Zn y Mn se asocian a la FI, lo que de acuerdo a Gleyzes, Tellier y Astruc (2002), estos elementos metálicos tienen la capacidad para intercambiarse con el Mg^{2+} y formar complejos con el anión Cl^- que son proporcionados en disolución por el $MgCl_2$, además, la presencia de arcilla en el suelo juega un papel muy importante en la distribución de los metales pesados en el suelo, los cuales hacen que pertenezcan a esta FI. Igualmente, tanto Zn como Mn se asocian fácilmente a la FO, es decir, se encuentran unidos de diferentes formas a la materia orgánica, incluyendo organismos vivos, recubrimientos de minerales y detritos biológicas.

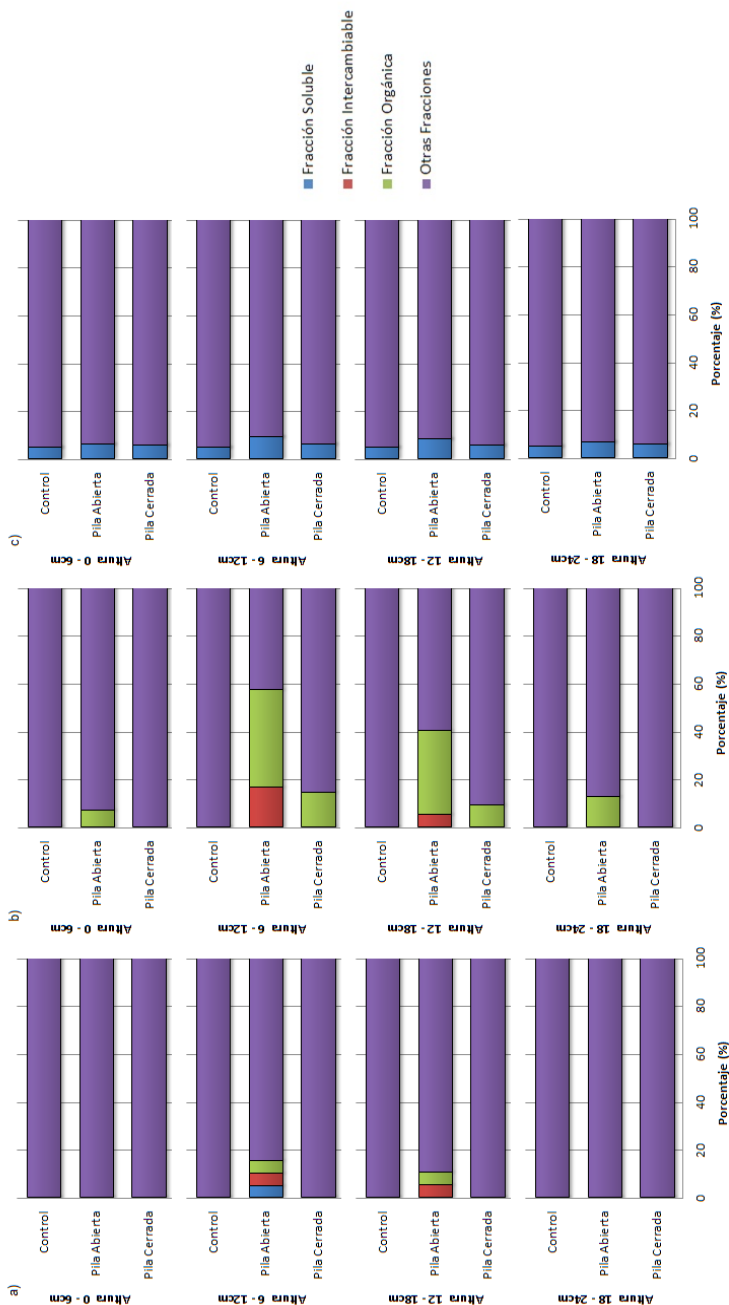


Gráfico 1. Distribución porcentual del Zn, Mn y Fe en el suelo que contenía una muestra de pila de tipo alcalina gastada abierta y cerrada a diferentes niveles de profundidad y en comparación con la columna control. a) Distribución porcentual del Zn, b) Distribución Porcentual del Mn y c) Distribución Porcentual del Fe.

Cuadro 6. Resultados obtenidos de la distribución porcentual de los metales Ni, Cd y Fe en las distintas fracciones del suelo provenientes de una pila Ni-Cd abierta y cerrada.

Distribución del Níquel (Ni)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	
0 - 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
6 - 12	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	90
12 - 18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
18 - 24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
Distribución del Cadmio (Cd)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	
0 - 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
6 - 12	5,1	0,0	0,0	12,6	0,0	0,0	7,0	0,0	0,0	75,4
12 - 18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
18 - 24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100
Distribución del Hierro (Fe)										
Rango de Profundidad (cm)	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)
	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	Pila Abierta	Pila Cerrada	rada	
0 - 6	5,8	5,6	5,6	5,0	0,0	0,0	5,1	5,1	5,1	89,3
6 - 12	8,1	7,0	7,0	6,0	5,0	5,0	5,2	5,3	5,3	82,7
12 - 18	7,3	6,2	6,2	0,0	0,0	0,0	5,2	5,2	5,2	88,6
18 - 24	6,5	6,1	6,1	0,0	0,0	0,0	5,2	0,0	0,0	93,9

Nota. Ni = Níquel; Cd = Cadmio; Fe = Hierro; FS = Fracción Soluble; FI = Fracción Intercambiable; FO = Fracción Orgánica; OF = Otras Fracciones; cm = Centímetros.

Columnas con pilas Ni-Cd

De acuerdo a los resultados obtenidos en el cuadro anterior y representados en el gráfico 2, se observa que el elemento Ni se encuentra presente únicamente en los suelos de la altura de 6 a 18cm de profundidad en presencia de una pila Ni-Cd abierta para las FI y FO. Para el resto de las alturas, su ausencia es absoluta, al igual que para la columna control y la columna que contiene una pila de este tipo pero cerrada. De acuerdo a esto, se puede indicar que la movilidad de este metal a lo largo de la columna es escasa, puesto que únicamente se encontró en la altura ya indicada, que es en donde se encuentra exactamente la pila.

En cuando al Cd, para los suelos con la pila abierta, el mismo se asocia a la FS, FI y FO para la altura de 6 a 12cm, teniendo mayor afinidad el Cd hacia la FI. En cuando al resto de las alturas, no se observó la presencia de Cd en las mismas, al igual que para los suelos de la columna control y la columna que tiene una pila cerrada. En tal sentido, la movilidad de este metal es muy mala al igual que para el Ni.

Sobre la base de los resultados anteriores, la poca movilidad tanto de Ni como Cd se debe principalmente a la influencia del pH del suelo, al igual que para las columnas de suelo que contenían pilas alcalinas y de acuerdo a lo mencionado por García y Dorronsoro (1999). Al observar el comportamiento de pH registrado en los lixiviados de las columnas que contenían una pila Ni-Cd gastada, los mismos son ligeramente alcalinos y se han mantenido dentro de un rango de 7,94 y 8,92, sin alcanzar la acidez, justificando la poca movilidad de los metales en la columna.

En relación al elemento Fe, el mismo se encuentra presente en todas las alturas estudiadas, independiente de la condición en que se encuentre la pila. En primer lugar, para la altura de 0 a 6cm, dicho metal se encuentra asociado a la FS, FI y FO para suelos con pilas abiertas, mientras que para la cerrada, el Fe solo se asocia a la FS y FO. Para la altura de 6 a 18cm, lugar en donde se encuentra enterrada la pila, los valores aumentan en relación a la altura anterior para las FS, FI y FO en suelos con pilas abiertas y cerradas.

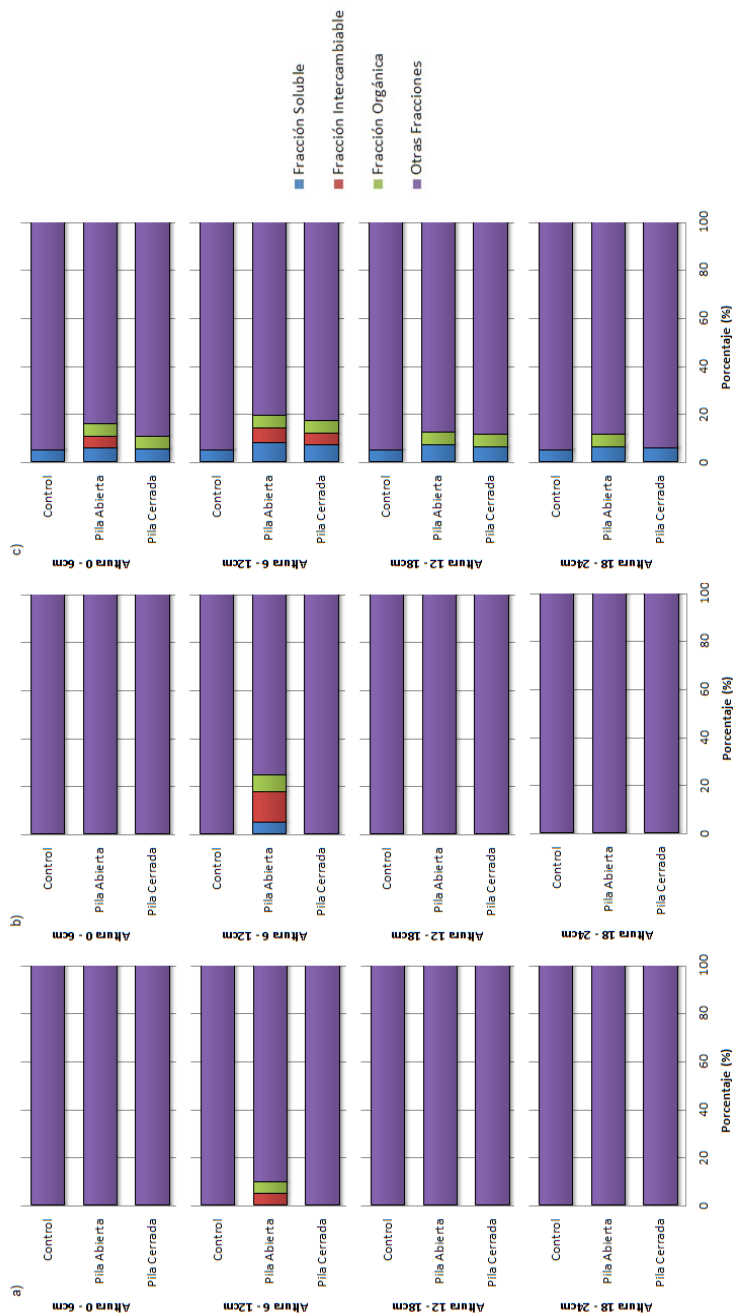


Gráfico 2. Distribución porcentual del Ni, Cd y Fe en el suelo que contenía una muestra de pila de tipo Ni-Cd gastada abierta y cerrada a diferentes niveles de profundidad y en comparación con la columna control. a) Distribución porcentual del Ni, b) Distribución Porcentual del Cd y c) Distribución Porcentual del Fe.

En cuando a la asociación de los metales en estudio en las diferentes fracciones, se aprecia que el Cd y Fe proveniente de la muestra de la pila Ni-Cd gastada se asocia a la fracción soluble, entrando en contacto directo con el agua y que se disuelvan sin ningún problema. Por su parte, el Ni, Cd y Fe se asocian a la FI. Por otro lado, tanto el Cd como Fe se asocian fácilmente a la FO.

Columnas con pilas Ni-MH

De acuerdo a los resultados obtenidos en el cuadro 7 y representados en el gráfico 3, se observa que el elemento Ni se encuentra asociado a la FI y FO para los suelos con pila de tipo Ni-MH abierta y cerrada, en las mismas fracciones, en la altura de 6 a 12cm de profundidad. Para el resto de las alturas, su ausencia es absoluta para la columna control y la que contiene una pila cerrada. En este sentido, se puede indicar que la movilidad de este metal a lo largo de la columna es escasa, puesto que únicamente se encontró en la altura ya indicada, que es en donde se encuentra exactamente la pila. Estos resultados son de mucha similitud a los obtenidos para el suelo que contenía una pila de tipo Ni-Cd, para el elemento Ni.

En cuando al Co, para los suelos con una pila abierta, se aprecia que el mismo se asocia únicamente a la FO para la altura de 6 a 12cm. En cuando al resto de las alturas, no se observó la presencia de Co en las mismas, al igual que para la columna control y la que contiene una pila cerrada. En tal sentido, la movilidad de este metal es muy baja al igual que para el Ni.

De acuerdo a los resultados anteriores, la poca movilidad tanto de Ni como Co se debe principalmente a la influencia del pH del suelo, al igual que para las columnas de suelo que contenían pilas de tipo alcalina y Ni-Cd y que se basa en lo mencionado por García y Dorronsoro (1999) y tratado con anterioridad. Al observar el comportamiento de pH registrado en los lixiviados de las columnas que contenían una pila Ni-MH gastada, los mismos son alcalinos y se han mantenido dentro de un rango de 7,69 y 9,30, sin alcanzar nunca la acidez, lo que justifica la poca movilidad de los metales en la columna.

Cuadro 7. Resultados obtenidos de la distribución porcentual de los metales Ni, Co y Fe en las distintas fracciones del suelo provenientes de una pila Ni-MH abierta y cerrada.

Rango de Profundidad (cm)	Distribución del Níquel (Ni)											
	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)		
	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta
0 - 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100
6 - 12	0,0	0,0	5,8	0,0	5,0	7,9	0,0	0,0	5,4	86,4	100	89,5
12 - 18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	100
18 - 24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	100
Rango de Profundidad (cm)	Distribución del Cobalto (Co)											
	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)		
	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta
0 - 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	100
6 - 12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2	0,0	0,0	0,0	92,8	100	100
12 - 18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	100
18 - 24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	100	100
Rango de Profundidad (cm)	Distribución del Hierro (Fe)											
	FS (%)			FI (%)			FO (%)			OF (%)		
	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta	Pila Abierta	Pila Cerrada	erta
0 - 6	6,5	6,1	0,0	0,0	0,0	5,1	0,0	0,0	0,0	88,4	93,9	88,2
6 - 12	9,8	6,7	0,0	0,0	0,0	5,4	0,0	5,2	84,8	88,2	94,9	88,2
12 - 18	7,8	5,1	5,0	0,0	0,0	5,1	0,0	0,0	82,2	88,2	94,9	88,2
18 - 24	6,4	5,1	0,0	0,0	0,0	5,1	0,0	0,0	88,5	88,5	94,9	88,5

Nota. Ni = Níquel; Co = Cobalto; Fe = Hierro; FS = Fracción Soluble; FI = Fracción Intercambiable; FO = Fracción Orgánica; OF = Otras Fracciones; cm = Centímetros.

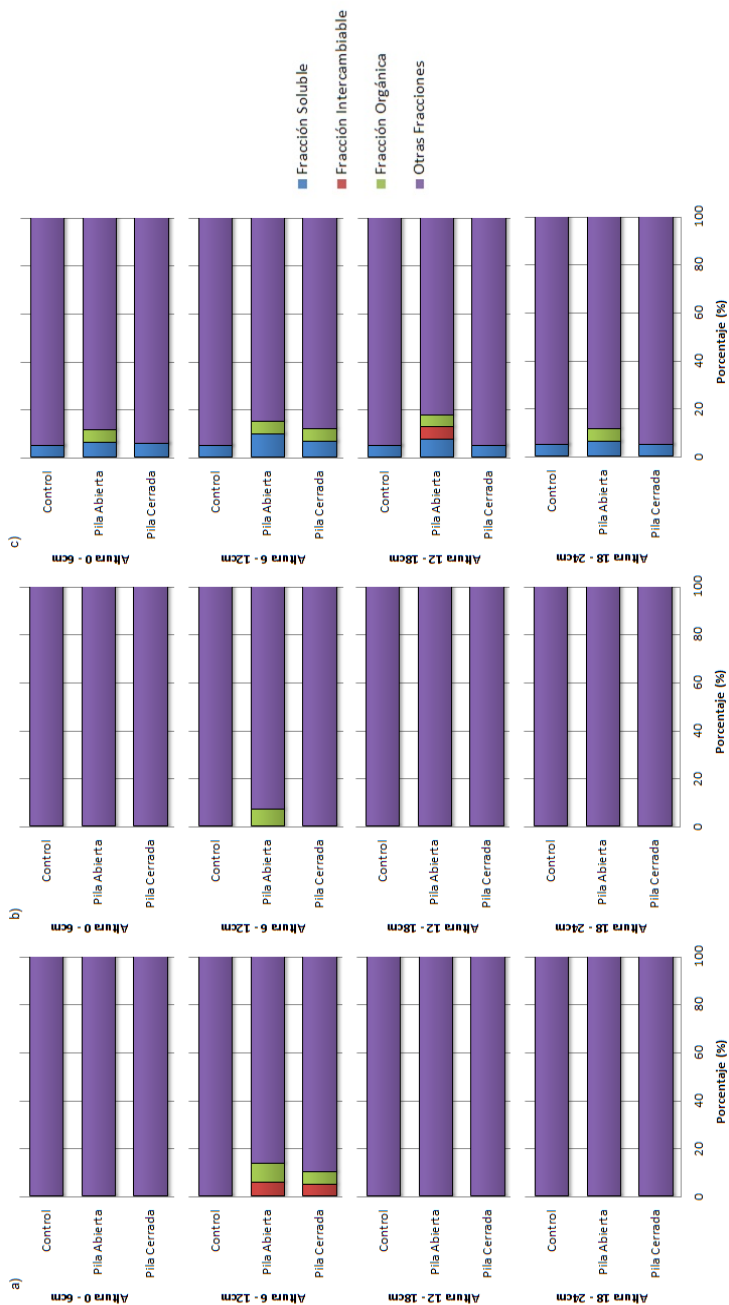


Gráfico 3. Distribución porcentual del Ni, Co y Fe en el suelo que contenía una muestra de pila de tipo Ni-MH gastada abierta y cerrada a diferentes niveles de profundidad y en comparación con la columna control. a) Distribución porcentual del Ni, b) Distribución porcentual del Co y c) Distribución porcentual del Fe.

En relación al elemento Fe, el mismo se encuentra presente en todas las alturas estudiadas, independiente de la condición en que se encuentre la pila. A medida que se va descendiendo en la columna, la distribución porcentual obtenida para ambas pilas, va disminuyendo gradualmente. Lo que indica que la movilidad del Fe proveniente de este tipo de pila es muy buena, como la de las pilas de tipo Ni-Cd, en relación a la pila de tipo alcalina. Para las alturas de 12 a 18cm, el Fe se asocia a la FS, FI y FO para los suelos con una pila abierta mientras que para la pila cerrada, se asocia únicamente a la FS. En este mismo orden de ideas, para la altura de 18 a 24cm de profundidad, el suelo con una pila abierta se observa que el Fe se asocia a las FS y FO mientras que los suelos con la pila cerrada, se asocia únicamente a la FS.

Finalmente, en cuando a la asociación de los metales en estudio en las diferentes fracciones, se aprecia que el Fe proveniente de la muestra de la pila de tipo Ni-MH gastada se asocia únicamente a la FS, entrando en contacto directo con el agua y que se disuelvan fácilmente. Por su parte, el Ni y el Fe se asocian a la FI. Igualmente, tanto el Ni, Co y Fe se asocian fácilmente a la FO.

CONCLUSIONES

La determinación total de los metales pesados presentes en los suelos que contenían una muestra de pila alcalina, Ni-Cd y Ni-MH abiertas, en el rango de 6-12cm de profundidad se encuentran contaminados por la presencia de los elementos Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe. A medida que se desciende en la columna, los niveles de concentración de dichos metales va disminuyendo gradualmente sin exceder límites permitidos por la normativa ambiental y por la EPA/USA. Los suelos que contenían una muestra de pila alcalina, Ni-Cd y Ni-MH cerradas, no representan un peligro ambiental para los suelos en ninguno de los rangos de profundidad estudiados.

El Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe mostraron porcentajes considerablemente altos de asociación a las fracciones soluble, intercambiable y orgánica del suelo que contenía muestras de pilas abiertas, lo que refleja que estos metales pesados están muy biodisponibles y por ende, son contaminantes,

debido a la disposición final de este residuo tecnológico. Para los suelos que contenían pilas cerradas, no representan un ningún peligro en cuando a los metales Ni, Cd, Zn, Mn y Co, ya que no se detectó la presencia de los mismos en los análisis realizados, sin embargo, el Fe sí estuvo presente.

Los resultados obtenidos (durante cinco meses de irrigación) reflejan que el suelo al entrar en contacto con pilas gastadas de tipo alcalina, Ni-Cd y Ni-MH abiertas y de tamaños AA, tiene una altísima probabilidad de contaminarse con los metales pesados Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe, representando un peligro para el ambiente y la salud pública, bajo las condiciones propias de esta experimentación.

REFERENCIAS

- Arias, F. (1999). El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica. (5ta. ed.) Caracas: Episteme
- ASTM (2012) ASTM E2242 - 12e1 Standard Test Method for Column Percolation Extraction of Mine Rock by the Meteoric Water Mobility Procedure. [Página Web en línea] Disponible en: <http://www.astm.org/Standards/E2242.htm> [Consultado: 2012, Diciembre 31]
- Besenhard, J. (1999). Handbook of Battery Materials. Alemania: Wiley-CVH.
- Díaz, J. (2013) Valorización hidrometalúrgica del material electrónico de las pilas alcalinas gastadas (pregrado en Ingeniería de Materiales), Venezuela: Universidad Simón Bolívar
- García, I. y Dorronsoro, C. (1999). Contaminación por metales pesados, Edafología, 16(2): 95-107.
- Gleyzes, C., Tellier, S. y Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry [en línea], vol. 21, abril, 2002 [fecha de consulta 5 de febrero de 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993602006039>
- Ibáñez, B. (2009). Lixiviación estática de polvos de acería usando ácidos orgánicos (pregrado en Ingeniería de Materiales), Venezuela, Universidad Simón Bolívar

- Linden, D. y Reddy, T. (2002) Handbook of Batteries, USA: McGraw-Hill
- Macías, F. (2000) Proceso de contaminación y recuperado de los suelos, Mantenimiento: ingeniería industrial y de edificios, 135(2): 22-24,
- Marcano, K. (2013). Cuantificación de los metales Ni, Cd, Zn, Mn, Co y Fe, a través de la técnica de espectroscopía de absorción atómica, en el suelo y los lixiviados, durante el proceso de degradación de pilas y baterías en desuso. Trabajo no publicado, Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Instituto Pedagógico de Caracas, Caracas
- Marcano, K. y Delvasto, P. (2013) Pilas y baterías desgastadas: Impacto sobre la salud pública y el ambiente. Trabajo no publicado, Universidad Pedagógica Experimental Libertador, Instituto Pedagógico de Caracas, Caracas
- Moccia, A. (2013). Caracterización y recuperación sustentable de materiales contenidos en las pilas gastadas de tipo Ni-Cd (pregrado en Ingeniería de Materiales). Venezuela: Universidad Simón Bolívar
- Norma para el control de la recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (decreto 883), Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 5245, octubre 11, 1995
- Proserpi, S. (2005). Impacto ambiental producido por las pilas en desuso. Trabajo no publicado, UNAM, México
- Root, M. (2011). The tab Battery Book. New York: McGraw-Hill
- Sabroso, M. y Pastor, A. (2004). Guía sobre suelos contaminados. Zaragoza
- Sánchez, M. (2003). Determinación de metales pesados en los suelos de Medina de Campo (Valladolid): Contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia (doctorado en ciencias químicas). España: Universidad de Valladolid
- Sánchez, H., Guerrero, F. y Castellanos M. (2005). Ecología, México: Umbral
- Vincent, C. y Scrosati, B. (1997). Modern Batteries – An Introduction to Electrochemical Power Sources (2da. ed.) Oxford: Butterworth-Heinemann
- Zambrano, A. (2013). Caracterización y valorización de los materiales peligrosos contenidos en los materiales electródicos de pilas y baterías gastadas del tipo Ni-MH (pregrado en Ingeniería de Materiales). Venezuela: Universidad Simón Bolívar