

### Estudio de los efluentes de la región Lima-Perú por técnicas físicas

#### *Study of wastewater of Lima Peru region by physical techniques*

María Luisa Cerón L.<sup>1</sup>, Jorge A. Bravo C.<sup>1</sup> y Franko Urcia Ch.<sup>1,2\*</sup>

*Universidad Nacional Mayor de San Marcos*

#### RESUMEN

La caracterización elemental, estructural y mineralógica, así como las propiedades físico-químicas de la fracción arcilla y magnética de tres efluentes mineromedicinales extraídos *in situ*, denominadas "La Milagrosa" (MML), "La Mellicera" (MELL) y la "La Encantada" (MEC), son determinados; están localizadas en el distrito de Chilca, provincia de Cañete, Lima-Perú, las cuales han sido modificadas en los últimos 5 años, donde realizamos estudios anteriores<sup>1, 2</sup>. Las técnicas físicas analíticas empleadas fueron: Fluorescencia de Rayos X en energía dispersiva (FRXED), difracción de rayos X (DRx) y espectroscopia Mössbauer de transmisión (EMT) (analizadas a temperatura de ambiente y temperatura de helio líquido, así mismo a baja y alta velocidad). Los resultados muestran que la arcilla dominante tendría en su estructura sitios de Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup>, y esta última correspondería principalmente a la dolomita. La mineralogía de la fracción magnética corresponde a sitios de óxidos de Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup>, asignados tanto a la hematita como a la magnetita.

**PALABRAS CLAVE:** Sedimentos mineromedicinales, fluorescencia de rayos X en energía dispersiva, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X.

#### ABSTRACT

The elemental, structural and mineralogical characterization, as well as their physico-chemical properties of the clay and magnetic fractions of three medicinal mineral effluents collected *in situ* designated "La Milagrosa" (MML), "La Mellicera" (MELL), and "La Encantada" (MEC), are determined. These effluents are located in the District of Chilca, Cañete Province, south of Lima-Peru, and their morphology has been altered during the last five years after we carried out a previous study<sup>1, 2</sup>. The physical analytical techniques used were: energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), X-ray diffraction (XRD) and transmission Mössbauer spectroscopy (TMS) at room and liquid helium temperature, and at low and high velocities. The results show that dolomite is the main clay phase present with structural sites occupied by Fe<sup>+2</sup> and Fe<sup>+3</sup> cations; the mineralogy of the magnetic fraction shows the presence of hematite and magnetite.

**KEYWORDS:** Sediments, Medicinal mineral effluents, Energy dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.

*Recibido: 20/10/14*

*Aceptado: 9/12/14*

\* 1) Laboratorio de Análisis de Suelos. Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.  
2) Universidad Pedro Ruiz Gallo de Lambayeque.

## Introducción

Se presentan resultados actualizados sobre el estudio de tres efluentes mineromedicinales extraídas *in situ*, denominadas: 1) "La Milagrosa" (MML), 2) "La Mellicera" (MELL) y 3) "Encantada" (MEC), ubicados en el distrito de Chilca, provincia de Cañete, Lima-Perú. Esta laguna-MML ha sido modificada en los últimos 5 años, pues se observa que la profundidad con respecto al suelo-agua es menor que hace 5 años<sup>1,2</sup>, y existen estudios anteriores<sup>3,4,5</sup>. Actualmente MML se observa como una sola laguna, donde las muestras extraídas se realizó con un extractor que permitió observar y obtener muestras a diferentes profundidades (ver Figura 1) y en diferentes puntos de extracción, las mismas que presentan diferentes características de color, textura y composición, éstas se denominaron: MML-VER, MML-CR, MML-PCL y MML-NEG, todas extraídas de la parte central de la laguna, excepto MML-EXT, extraída desde el extremo de la laguna. Se obtuvieron resultados correspondientes a la fracción arena (< 2 mm), fracción arcilla (< 2 mm), y de la fracción magnética. En el presente trabajo se reporta resultados de la fracción arcillosa y magnética de las más representativas: MML-EXT, MEC y MELL.

La primera extracción se realizó en una estación más calurosa a elevadas temperaturas, la 2da extracción se realizó en mayo, cuando el clima es más frío. La identificación primaria con sus características se muestra en la Tabla 1. Luego de extraídas, las muestras fueron llevadas al Laboratorio de Análisis de Suelos, de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, para determinar sus propiedades físico-químicas.

## Materiales y métodos

### 1. Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon en el Laboratorio de Análisis de Suelos, se secaron a temperatura de ambiente, luego fueron molidas con un mortero para tamizarlas y así obtener las diferentes fracciones granulométricas: arena, limo y arcilla. La obtención de esta última fracción se obtuvo por el método de sedimentación (Figura 2)<sup>6</sup>, que demora en promedio por muestra 2 semanas y se debe considerar que si la muestra obtenida es muy escasa, pues debe repetirse el procedimiento, con la finalidad de obtener más muestra y completar las cantidades mínimas para llenar las portamuestras y realizar su futuro análisis por las diferentes técnicas. Esto fue un trabajo detallado y esmerado. Asimismo, se extrajo la parte magnética de algunas muestras, tales como: MML-EXT, MELL y MEC, empleando el agitador magnético y unos imanes, que permiten su adherencia y de esta forma poder obtener la cantidad necesaria.

### 2. Medidas físico-químicas de las muestras

#### 2.1 Medida del grado de alcalinidad

La preparación de las muestras para el análisis de pH se realizó en el Laboratorio de Análisis de Suelos, siguiendo normas del Manual del laboratorio<sup>6</sup>. Se empleó un instrumento pHTester BNC/ OAKTON modelo 35624-10 (Ver tablas 2 y 3).

#### 2.2 Medida del conductividad eléctrica (mS)

Para la preparación de las muestras para medir su conductividad eléctrica, se requiere preparar una pasta saturada y extraer a través de un filtro a presión, es decir, usando una bomba de vacío, y de esta forma obtener un extracto que luego será sometido a medida con la ayuda del conductímetro. Esto nos permitirá establecer una estimación cuantita-



**Figura 1.** Extracción in situ de las muestras, empleando un extractor, ubicada en Chilca, Lima-Perú.

TABLA 1. MUESTRAS ANALIZADAS

Muestras	Código	Laguna	Característica	Profundidad	Color
"La Milagrosa" MML	MML- CR	La Milagrosa	Muestra con materia orgánica. Extraída desde la parte central de la laguna.	~ 40 cm	Crema
	MML- VER	La Milagrosa	Muestra con materia orgánica. Extraída desde la parte central de la laguna.	~ 40 cm	Verdoso
	MML - NEG	La Milagrosa	Muestra con materia orgánica. Extraída desde la parte central de la laguna.	~ 40 cm	Negrusco
	MML- PCL	La Milagrosa	Muestra con materia orgánica. Extraída desde la parte central de la laguna.	~ 10 cm	Plomizo
	MML- EXT	La Milagrosa	Muestra con materia orgánica. Extraída desde un extremo de la laguna.	~ 10 cm	Plomizo
"La Encantada" MEC	MEC	La Encantada	Muestra con materia orgánica	~ 35 cm	Negrusco
"La Mellicera" MELL	MELL	La Mellicera	Muestra con materia orgánica. Extraída desde las orillas de la laguna.	~ 10 cm	Negrusco

tiva aproximada de la cantidad de sales que contienen las muestras (Ver tabla 4).

## Técnicas físicas aplicadas

### 1. Fluorescencia de rayos X en energía dispersiva (FRXED)

El análisis de la composición elemental se realizó empleando un equipo portátil de FRXED marca Amptek que utiliza un tubo de rayos X con blanco de Ag, que opera a 30 kV y 50 mA. Esta técnica permite reconocer elementos químicos de  $Z > 12$  (magnesio). Se logró determinar la composición elemental cualitativa y cuantitativa (ver Tabla 5). La incertidumbre en la medida de las concentraciones es del orden de 10% aproximadamente.



**Figura 2.** Ilustración de los instrumentos para obtener la fracción arcilla por sedimentación.

## 2. Difractometría de rayos X (DRX)

Para un análisis estructural de los minerales presentes en la muestra, la técnica de Difractometría de rayos X fue empleada, usando un difractómetro Bruker, modelo D8-Focus, con una radiación de Cu-Ka ( $\lambda=1,54178$  Å) (40 kV, 40 mA), en un goniómetro vertical. El intervalo de la escala del ángulo fue de  $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$  y el avance  $2\theta$  fue de  $0.02^\circ/\text{paso}$  con un intervalo de 3 s por paso.

## 3. Espectroscopia Mössbauer de transmisión de $^{57}\text{Fe}$ (EMT)

EMT fue empleada para obtener información detallada sobre los minerales que contiene hierro. Se empleó un espectrómetro convencional que fue usado con una señal de modulación y velocidad sinusoidal y 1024 canales. El espectro Mössbauer se tomó a temperatura ambiente (TA:  $\sim 298$  K) en geometría de transmisión usando una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh, los cuales fueron analizados empleando el programa Normos de Brand<sup>8</sup> en el Laboratorio de Arqueometría de la Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM).

## Discusión y resultados

### 1. Análisis físico-químicos

Las Tablas 2 y 3 registran los resultados obtenidos de las medidas del grado de alcalinidad de las muestras y la tabla 4 registra resultados de conductividad. Estas se registraron *in situ* en el instante de extraer las muestras y *ex situ*

TABLA 2  
Medidas del pH de las muestras

Muestras	pH ( <i>In situ</i> de las aguas)	pH (en el Laboratorio)
La Milagrosa MML-CR	7.1	8.9
La Mellicera MELL		8.6

en el Laboratorio después de tres días. Todas las muestras presentan un alto grado de alcalinidad, esto debido a la alta concentración de iones básicos presentes en las muestras.

### 2. Fluorescencia de rayos X en Energía Dispersiva (FRXED)

Observamos que el mayor porcentaje de Al, lo presenta la muestra MML-PCL. Para el Si: MML-EXT > MML-PCL; S: MML-PCL > MML-VER > MML-CR > MML-EXT; Para Cl: MML-PCL > en comparación con todas las muestras; El K es invariable, El Ca: MML-CR > MML-VER > MML-PCL > MML-EXT; y Fe: MML-EXT > MML-PCL > MML-CR > MML-VER, como se muestra en la Tabla 5. Las muestras MML-EXT tiene más concentración de Si y Fe, mientras que MML-PCL, tiene más concentración de S, Cl seguida de Fe y Si, estas son las más representativas del efluente MML.

### 3. Difractometría de rayos X

En los resultados para la fracción arcillosa en: MML-EXT, se observan dos fases estructurales: Cuarzo ( $\text{SiO}_4$ ), que es un mineral primario difícil de disolver y dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], se observa con sus picos principales, ver Figura 3. Para la fracción magnética: MML-EXT: observamos las fases estructurales de hematita (He), magnetita (Mg) y cuarzo; y picos principales superpuestos de He+Mg bien definidos en  $2q=35.5^\circ$  y el mineral primario cuarzo; Mientras que en MEC-AR, como se observa en la figura 4, se identifican cuatro fases estructurales: Cuarzo (Q), albita (Al), illita (Ill), aluminosilicatos (AlSi) y pyrita (Py) ( $\text{FeS}$ ), esta última indica presencia de un sulfato ferroso. Se observa abundante presencia de Al con sus picos principales, asimismo, observamos picos anchos, debido a superposiciones entre Q + Ill en  $2q=28^\circ$  y Al + Ill en  $2q=27^\circ$ . En esta muestra es probable que exista un alto porcentaje del mineral azufre (S). Para la fracción

TABLA 3  
Medidas del pH de las muestras

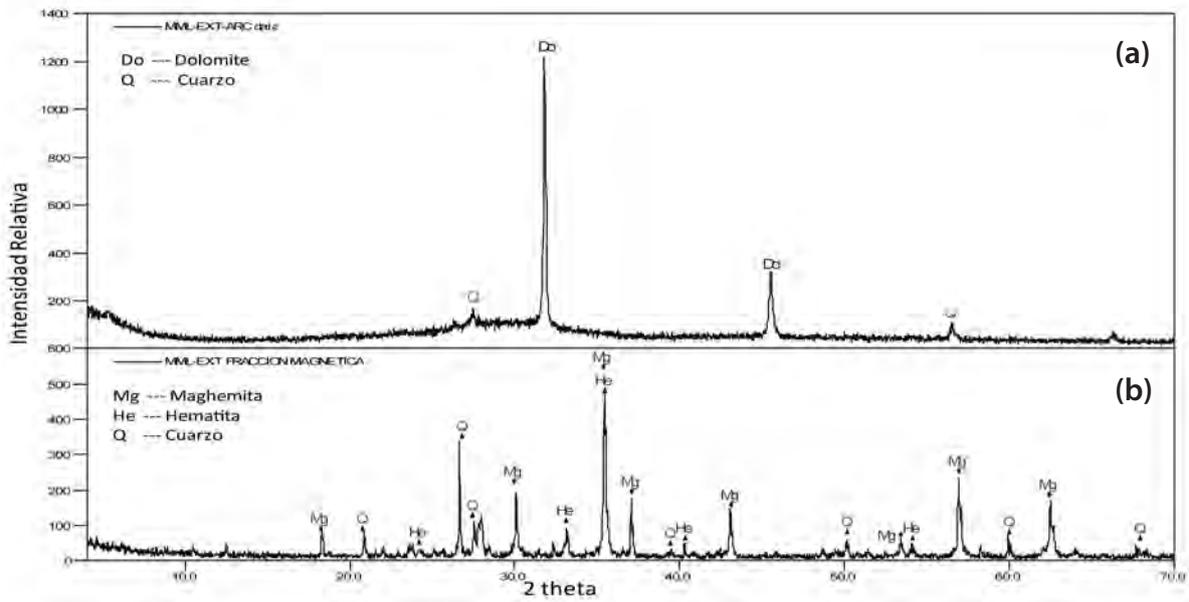
Muestras (Código)	Laguna	pH (en Laboratorio)	Temperatura del líquido (°C)
MML- CR	La Milagrosa	8.6	20.9
MML- VER	La Milagrosa	8.7	20
MML - NEG	La Milagrosa	8.5	21.3
MML- PCL	La Milagrosa	9.34	21.3
MML- EXT	La Milagrosa	9.8	22.1
MEC	La Encantada	9.43	21.2
MELL	La Mellicera	9.91	22.3

TABLA 4  
Medidas de conductividad eléctrica (C.E.) de las muestras

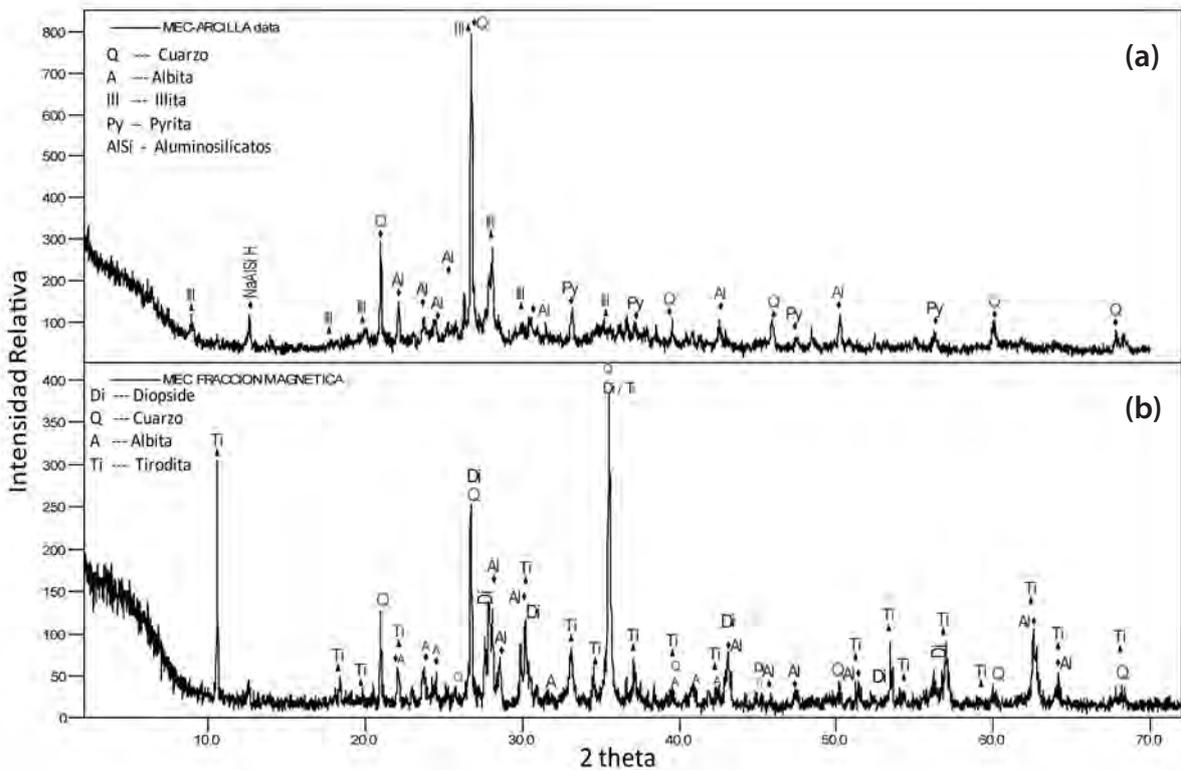
Muestras (Código)	Laguna	C.E (mS)	Temperatura del líquido (°C)
MML- CR	La Milagrosa	182.7	21.6
MML- VER	La Milagrosa	1388	18.8
MML - NEG	La Milagrosa	1415	18.7
MML - PCL	La Milagrosa	1180	20
MML - EXT	La Milagrosa	1577	18.9
MEC	La Encantada	155.9	19
MELL	La Mellicera	1356	19.3

TABLA 5  
Análisis cuantitativo por FRXED de las diferentes muestras extraídas en porcentaje por masa

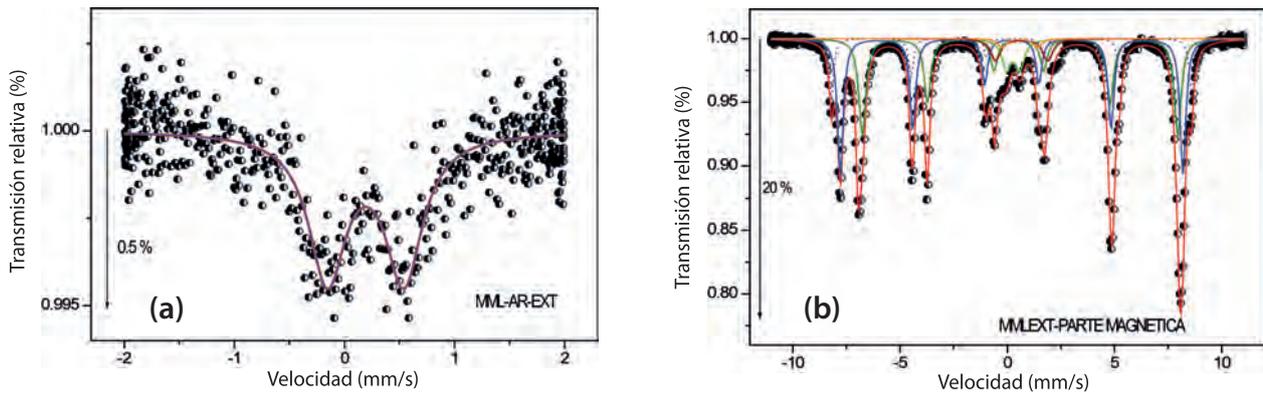
Elementos	MUESTRAS			
	MML-EXT	MML-PCL	MML-VER	MML-CR
Al	0.0002	15.1734	0.0002	0.0002
Si	11.3744	2.2006	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.6520	1.9491	1.2551	0.70
Cl	1.9103	10.0932	3.9749	3.2212
K	1.2964	1.5761	1.5663	1.7859
Ca	4.7555	8.8050	11.8307	14.0876
Ti	0.1670	0.0572	0.00	0.0503
V	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.0092	0.0107	0.00	0.00
Mn	0.0866	0.0477	0.0171	0.0452
Fe	1.8213	1.2055	0.4364	1.0209
Co	0.0342	0.0199	0.0303	0.0583
Ni	0.00	0.00	0.0017	0.00
Cu	0.0037	0.0014	0.0049	0.0052
Zn	0.0112	0.0096	0.0097	0.0098
Br	0.0028	0.0233	0.0051	0.0044
Rb	0.000	0.000	0.00	0.00
Sr	0.0988	0.2858	0.2788	0.4423
Zr	0.0045	0.0070	0.0155	0.0133



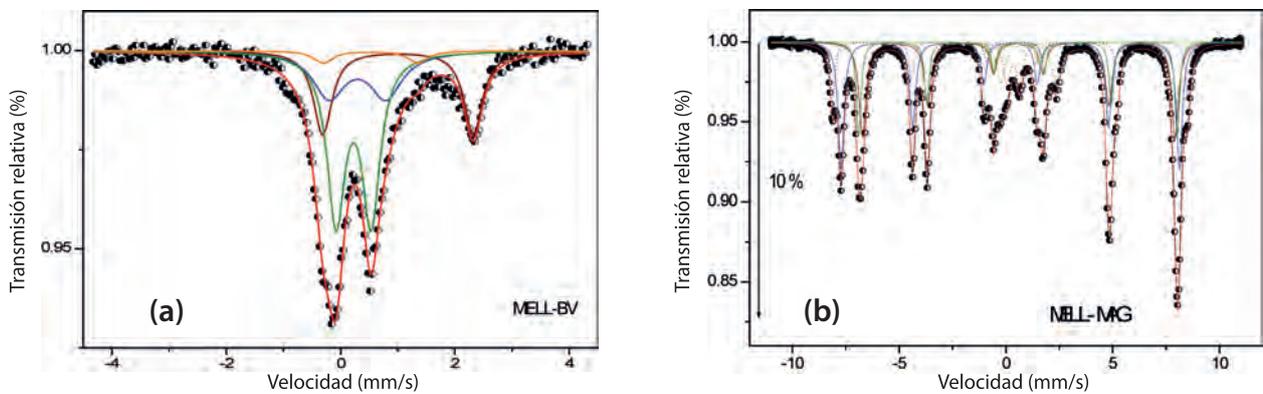
**Figura 3.** Difractograma de rayos x de la muestra MML – EXT correspondiente a la fracción: (a) arcilla y (b) magnética



**Figura 4.** Difractograma de rayos x de la muestra MEC, correspondiente a la fracción: (a) arcilla y (b) magnética.



**Figura 5.** Espectro Mössbauer de transmisión de MML- EXT (a) Fracción arcillosa registrada a una velocidad  $v_0 = 2 \text{ mm/s}$ , y (b) fracción magnética a una velocidad  $v_0 = 11 \text{ mm/s}$ .



**Figura 6.** Espectro Mössbauer de transmisión de MELL (a) Fracción arcillosa registrada a una velocidad  $v_0 = 4 \text{ mm/s}$ , y (b) fracción magnética a una velocidad  $v_0 = 11 \text{ mm/s}$ .

magnética, observamos cuatro fases estructurales: Q, diopside, (Di), Al y tirodita. (Ti) El mineral albita está presente en ambos resultados, a pesar de ser este un filosilicato, debe existir algún isomorfismo y/o intercambio de iones, con presencia de Fe entre su estructura; La tirodita se observa con picos definidos a diferencia de la muestra MEC-AR, después de la agitación magnética estos picos se definieron muy bien. Tanto para la obtención de la fracción arcilla como magnética se debe repetir y evaluar nuevamente los análisis.

#### 4. Espectroscopia Mössbauer de Transmisión (EMT)

En la Figura 5, observamos espectros de MML-EXT: a) Fracción arcillosa, registrada a baja velocidad,  $v_0 = 2 \text{ mm/s}$ , donde observamos una

sola contribución paramagnética, que corresponde a un sitio de  $\text{Fe}^{+3}$ , asignado a la dolomita, con un porcentaje de absorción de 0.7%. y en b) Fracción magnética, cuya composición mineralógica se atribuye a la presencia de cuatro sextetos magnéticos, dos de ellos asignados a sitios de  $\text{Fe}^{+3}$ , correspondiente a la hematita; y los otros dos asignados a sitios de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , correspondientes a la magnetita; y tres dobletes paramagnéticos: uno de ellos asignado al sitio de  $\text{Fe}^{+2}$  y dos de ellos asignados a sitios de  $\text{Fe}^{+3}$ , y justamente uno de ellos correspondería a la dolomita. Para MELL, mostrados en figura 6(a) Fracción arcillosa, registrada a baja la velocidad,  $v_0 = 2 \text{ mm/s}$ , observamos cuatro dobletes paramagnéticos, que corresponderían dos de ellos a sitios de  $\text{Fe}^{+3}$  y los otros dos a sitios de  $\text{Fe}^{+2}$ ; y en b) fracción magnética, las fases mineralógicas son

similares a la muestra MML-EXT, esto debe ser por tratarse de muestras de la misma laguna, por tanto su composición magnética no cambia, así se hayan registrado muestras de diferentes puntos de extracción.

## Conclusiones

Los resultados del estudio de los efluentes mineromedicinales registran un alto grado de alcalinidad, esto debido a su alta concentración de iones básicos presentes. La composición elemental para muestra más concentración para Si y Fe, seguidos de S y Cl. La arcilla dominante tendría en su estructura sitios de  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ , y esta última correspondería a la dolomita, que se observa por ambas técnicas de DRx y EMT.

La mineralogía de la fracción magnética se corrobora para ambas muestras en estudio, esto debe ser por tratarse de muestras de la misma laguna, por tanto su composición magnética no cambia, es la misma aun registrando muestras de diferentes puntos de extracción. Y corresponden a sitios de óxidos de  $Fe^{+3}$  y  $Fe^{+2}$ , asignados tanto a la hematita como a la magnetita.

## Referencias bibliográficas

1. CERÓN LOAYZA, M. L. *et al.* (2005). Caracterización mineralógica de los peloides de las salinas de Chilca. *Revista de Investigación de Física*, Vol. 8 (2); pp. 9-13.
2. CERÓN LOAYZA, M. L. y Bravo Cabrejos, J.A. (2014). Estudio estructural comparativo de la fracción arcillosa de dos efluentes de Lima-Perú. *Libro de Resúmenes –T4-P18*. Montpellier, France.
3. FURET, Norma *et al.* (1996). Evaluación química de peloides de varias salinas de Cuba. *Contribuciones a la Hidrología y Medio Ambiente en Cuba*; pp. 349-356.
4. FURET, Norma *et al.* (1996). Los peloides de las salinas Bidos. Un estudio por espectroscopia Mössbauer del Fe 57 y espectrometría de absorción atómica. *Contribuciones a la Hidrología y Medio Ambiente en Cuba*; pp. 341-347.
5. HERRERA, I. *et al.* (1996). Caracterización químico estructural de fangos medicinales. *Contribuciones a la Hidrología y Medio Ambiente en Cuba*; pp. 325-339.
6. UNMSM (s/f). *Manual de Laboratorio de Análisis de Suelos. Laboratorio de Análisis de Suelos*. Lima: Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM.
7. PÉREZ, M. y Segarte, F. R. (2001). Utilización de recursos termales en la búsqueda de salud y belleza. *Rev. Cubana Farm*, 35(3); pp. 207-210.
8. BRAND, R. A. (1995). *Normos Programs, Angewandte Physik*. Nancy: Univ. Duisburg, Ecole des Mines.
9. SAN MARTÍN, J. (1994). Peloides en general. Características físicas, efectos biológicos e indicaciones terapéuticas. *Curas balnearias y climáticas, talasoterapia y helioterapia*. Madrid: Ed. Complutense; pp. 313-331.