



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio de la Academia de Ciencias de Cuba, 2019

Caracterización de peloides nacionales de uso terapéutico mediante técnicas nucleares y conexas

Oscar Díaz Rizo^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-5705-163X>
Margaret Suárez Muñoz¹ <https://orcid.org/0000-0003-4541-8083>
Patricia González Hernández² <https://orcid.org/0000-0002-2149-8464>
Nadia Martínez Villegas³ <https://orcid.org/0000-0002-0665-1854>
Clara M. Melián Rodríguez¹ <https://orcid.org/0000-0002-7002-9584>
Cristina Díaz López² <https://orcid.org/0000-0001-5154-5287>
Alina Gelen Rudnikas¹ <https://orcid.org/0000-0003-1000-4075>
Rebeca Hernández Díaz⁴ <https://orcid.org/0000-0001-9088-4046>
Aurora Pérez Gramatges⁵ <https://orcid.org/0000-0001-5951-6130>
Josiel de Jesús Barrios Cossío¹ <https://orcid.org/0000-0001-6326-1548>
Katia D' Alessandro Rodríguez¹ <https://orcid.org/0000-0002-0930-8517>
Juan R. Fagundo Castillo² <https://orcid.org/0000-0003-0230-1758>
Dagoberto Blanco Padilla⁶ <https://orcid.org/0000-0003-0890-4840>

¹Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas de la Universidad de La Habana (InSTEC-UH). La Habana, Cuba

²Facultad de Química de la Universidad de La Habana (FQ-UH). La Habana, Cuba

³Instituto Potosino de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (IPICYT). San Luis Potosí, México

⁴Universidad Hermanos Saiz (UPR). Pinar del Río, Cuba

⁵Pontificia Universidad Católica (PUC). Río de Janeiro, Brasil

⁶Balneario San Diego de los Baños. Pinar del Río, Cuba

*Autor para la correspondencia: odrizo@instec.cu

RESUMEN

Palabras clave

peloides; composición elemental; radionúclidos; especiación; Cuba

Introducción. Cuba cuenta con una gran reserva de peloides naturales de tipo costeros, de salinas e hidrotermales. En la actualidad, la peloidoterapia se encuentra reconocida como práctica médica dentro del sistema nacional de salud pública desde el nivel secundario de salud. El estado de la caracterización química de los peloides cubanos es pobre y, aunque se cuenta con una Norma Cubana de Peloides, su alcance es limitado, pues no regula los valores permisibles de elementos inorgánicos, radioactivos y compuestos orgánicos que puedan ser indicadores de contaminación o de posibles acciones tóxicas sobre el ser humano. **Objetivo:** Desarrollar un procedimiento de caracterización fisicoquímica integral de los principales peloides nacionales de uso terapéutico a través de técnicas nucleares y conexas. **Métodos.** Integración de la determinación de los parámetros fisicoquímicos, composición inorgánica, radiológica y orgánica, así como de las características morfológicas y estructurales, para la evaluación de la calidad de los principales peloides nacionales. **Resultados.** Se presentó por primera vez la caracterización orgánica, inorgánica y radiológica de los principales peloides nacionales. Se estableció un procedimiento para la evaluación de la calidad de peloides a



partir de la adecuación de los valores presentes en las guías internacionales para sedimentos y cosméticos, aportando las bases científicas para la elaboración de futuras regulaciones en el uso terapéutico de los peloides. **Conclusiones.** La caracterización fisicoquímica más integral realizada a los peloides tipo de Cuba permitió clasificarlos como no contaminados en relación con su composición orgánica e inorgánica. Por otra parte, los niveles de dosis radiactivas equivalentes determinados no exceden los permitidos por los organismos reguladores para usuarios y trabajadores ocupacionalmente expuestos. Se aportan las bases científicas para la elaboración de futuras regulaciones en el uso terapéutico de los peloides nacionales por los organismos reguladores correspondientes.

Characterization of national therapeutic peloids using nuclear and related techniques

ABSTRACT

Keywords

peloids; elemental composition; radionuclides; speciation; Cuba

Introduction: Cuba has a large reserve of natural peloids, specifically of coastal, saline and hydrothermal origin. Currently, peloid-based therapy is included in the national integral rehabilitation system, starting from the secondary level of health care. However, the current status of the chemical characterization of such peloids in Cuba is rather poor. Even though a Cuban Norm for Peloids exists, its scope is limited, because it does not regulate the permissible limits for organic compound and inorganic elements (including radionuclides) present in the peloids, as indicators of pollution and potential toxicity for humans. Objectives: To develop a procedure involving nuclear and nuclear-related techniques that enables the physicochemical characterization of the main natural peloids being used for therapeutic purposes in the country. **Methods:** The combination of determining the physicochemical parameters, the inorganic/organic and radiological composition, as well as the morphological and structural characteristics in order to assess the quality of the main national peloids. **Results:** For the first time, the organic, inorganic and radiological characterization of the main Cuban peloids has been studied, allowing the evaluation of the peloid's quality based on established radiological norms and values from international guidelines for sediments and cosmetic products guidelines. This study provides the scientific basis for the development of future regulations for the therapeutic use of peloids. **Conclusions:** The physicochemical characterization performed on national peloids permitted their classification as non-contaminated in relation to the determined trace elements and to the identified organic compounds. On the other hand, the determined levels of equivalent radioactive dose do not exceed the levels for occupationally exposed persons or therapy users, established by the international regulatory organisms. A scientific basis for the preparation of future regulations for the therapeutic use of national peloids was provided.

INTRODUCCIÓN

Los lodos medicinales son pastas hidrotérmicas o hidrotérmalizadas producidas por el mezclado primario o secundario de geomateriales arcillosos con aguas termominerales, y con sustancias y materia orgánica producidos por la actividad biometabólica de microorganismos que se forman en lo que se denomina proceso de "maduración".^(1,2) El producto que se obtiene de este proceso de maduración es lo que se conoce como *peloides*.

Las arcillas y los lodos medicinales son productos naturales que se han utilizado desde la más remota antigüedad por egipcios, griegos, etruscos y romanos, con múltiples fi-

nes. Hoy día, los peloides se utilizan en la práctica terapéutica denominada *peloterapia* o *peloidoterapia*, y en la elaboración de diferentes formulaciones farmacéuticas, tanto como principio activo de medicamentos o como excipientes de otros. Su uso es extendido en el tratamiento de numerosas enfermedades, relacionadas con el dolor en el sistema osteomioarticular, la dermatología, el sistema inmunológico, enfermedades renales, del tracto gastrointestinal y las enfermedades reumáticas, entre otras. En cuanto a las formulaciones farmacéuticas, se ha reportado su uso para elaboración de medicamentos de aplicación oral (protectores gastrointestinales, laxantes y antidiarreicos) y en tópicos (cremas, talcos, etc.). Dadas sus característi-

cas y propiedades, en los últimos años se ha incrementado el empleo de los lodos medicinales en aplicaciones cosméticas y de relajación,⁽³⁾ que han inducido el desarrollo de una industria asociada al turismo de salud.

Sin embargo, debido a la complejidad de estas muestras naturales, los estudios relacionados con la caracterización química de los peloides han quedado retrasados, repercutiendo en dos aristas fundamentales: el uso inespecífico de los peloides, por falta de conocimiento de su composición y de la presencia de elementos biológicamente activos, y la falta de conocimiento cualitativo y de valores base de los elementos inorgánicos y orgánicos que permitan certificar y controlar la calidad de los peloides en el tratamiento médico.

En Europa, donde se reporta el uso de los peloides desde la Antigüedad. Las reservas naturales de peloides se están agotando, por lo que la tendencia actual en estos países es su formulación artificial. Teniendo en cuenta esta situación, los estudios de caracterización química de los peloides, en las últimas décadas, en países como España, Francia e Italia, han estado dirigidos a la determinación puntual de compuestos orgánicos e inorgánicos de posible acción biológica, que fundamenten su uso terapéutico, así como a la determinación de algunas propiedades físico-químicas, parámetros reológicos y a la determinación de elementos químicos tóxicos intercambiables (As, Cd, Hg, Pb, Se, Tl, etc.) en los peloides formulados artificialmente.^(1,2,4-7)

Cuba cuenta con una gran reserva de peloides naturales de tipo costeros, de salinas e hidrotermales. Esto ha permitido que desde los años 90 del pasado siglo, la peloterapia se encuentre reconocida como práctica médica dentro del sistema nacional de salud pública y que desde entonces se haya elaborado y entrara en vigor hasta la actualidad la Norma Cubana de Peloides,⁽⁸⁾ única normativa en el mundo relacionada con la calidad de estos sedimentos para uso terapéutico. Más recientemente, la peloterapia se incluyó desde el nivel secundario de salud hasta centros especializados, como hospitales y centros termales, en el sistema nacional de rehabilitación integral.

Desafortunadamente, el alcance de la norma cubana vigente es limitado, ya que no regula los valores permisibles de los elementos inorgánicos, ni de los radioactivos, ni hace mención de los compuestos orgánicos que pueden estar presentes en los peloides como indicadores de contaminación, o de posibles acciones tóxicas sobre el ser humano. Es por ello que, entre las acciones perspectivas para el desarrollo de la peloterapia en nuestro país se encuentren las investigaciones clínicas, farmacológicas y farmacocinéticas, así como investigaciones básicas, en la búsqueda de compuestos químicos con actividad biológica, fortaleciendo su caracterización química,

de manera que se establezca una línea de base que permita certificar y controlar la calidad e inocuidad de los peloides para uso terapéutico.

La presente investigación tuvo como objetivo principal, el desarrollo de un procedimiento de caracterización físico-química integral de los principales peloides nacionales de uso terapéutico, mediante técnicas nucleares y conexas. El procedimiento integra la determinación de los parámetros físico-químicos, el establecimiento de la composición elemental, inorgánica, radiológica y orgánica, así como las características morfológicas y estructurales para la evaluación de la calidad de los peloides, mediante su comparación con las guías nacionales e internacionales para sedimentos y cosméticos.

MÉTODOS

Se estudiaron cinco réplicas de los peloides que se utilizan en los principales balnearios del país que utilizan peloides (figura 1). Cada muestra fue secada a 60 °C, se les extrajo los restos de madera, caracoles, etc. La fracción inferior a 1mm fue pulverizada a polvo fino (<63 μm) en mortero de ágata y nuevamente secadas a 60 °C, hasta lograr el peso contante.



Fig. 1. Localización de los balnearios estudiados.

Caracterización físico-química y elemental de las muestras

Las mediciones de pH, potencial de oxidación-reducción (Eh), conductividad eléctrica (CE) y temperatura se realizaron *in situ*, utilizando los equipos de campo: pH/Eh metroHANNA HI-8424 (calibrado con disoluciones tampón Panreac ST pH 4,00 ±0,02 y 7,02 ±0,02, a 20 °C, y solución Zobell para óxido-reducción) y conductímetro con sensor interno de temperatura WTW LF197 (calibrado con soluciones Panreac de KCl), respectivamente.

Espectrometría gamma de bajo fondo

La concentración de los radionúclidos naturales ²²⁶Ra, ²³²Th y ⁴⁰K, así como del radionúclido artificial ¹³⁷Cs, se determinaron

en submuestras de los lodos de interés, empleando para ello el sistema de espectrometría gamma de bajo fondo (EGBF) del InSTEC.⁽⁹⁾ Para ello cada muestra fue sellada durante 28 días con vistas a asegurar el establecimiento del equilibrio secular entre los núcleos de ^{222}Rn y ^{226}Ra . La actividad del ^{226}Ra se determinó mediante la medición de los cuantos gamma de energías 295, 352 y 609 keV de sus hijos ^{214}Pb y ^{214}Bi . El contenido de ^{232}Th se determinó mediante las líneas 238, 583 y 911 keV, correspondientes a sus hijos ^{212}Pb , ^{208}Tl y ^{228}Ac , respectivamente. Las concentraciones de ^{40}K y ^{137}Cs se determinaron por sus líneas características de 1460 y 661,6 keV, respectivamente.⁽¹⁰⁾

Fluorescencia de rayos X

Las concentraciones de los metales pesados Cu y Pb se estimaron mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), empleando para ello el espectrómetro de rayos X del InSTEC,⁽¹¹⁾ excitando con una fuente de ^{239}Pu y empleando para la calibración a varios materiales de referencia certificada (MRC). Todos los espectros de rayos X se procesaron mediante el código WinAxil.⁽¹²⁾ El control de calidad se realizó mediante el análisis de un MRC no utilizado en la calibración.⁽¹³⁾

Análisis por activación neutrónica

El análisis por activación neutrónica (AAN) se realizó en el reactor IBR-2, siguiendo los procedimientos analíticos e instalaciones^(14,15) del Laboratorio de AAN del Instituto Unificado de Investigaciones Nucleares de Dubna, Rusia. Muestras de 0,3 g fueron empaquetadas en polietileno para someterlas a las irradiaciones cortas, y en aluminio para las irradiaciones largas. Para determinar los isótopos de vida corta, las muestras fueron irradiadas durante 3 min en un canal del reactor con un flujo neutrónico de $1,3 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La actividad gamma inducida se midió durante 12-15 min, tras 20 min de enfriamiento.

Los contenidos de los isótopos de larga vida se determinaron mediante neutrones epitérmicos de un canal de irradiación forrado con cadmio, con una densidad de flujo de $1,6 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Estas muestras fueron irradiadas durante 90 h, reempacadas y medidas en dos momentos: durante 30 min tras 4-5 días de enfriamiento, así como durante 1,5 h tras 20 días de enfriamiento.

Espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para llevar las muestras sólidas a disolución, se realizó la digestión total de tres réplicas de 0,5 g con una precisión de 0,0001 g, con 5 mL de HF (49 %), 5 mL de HClO_4 (60 %), 10 mL de HNO_3 (65 %) y 5 mL de HCl (37 %). Las muestras se digieren en un microondas ETHOS 1, Milestone, a una temperatura de 180 °C por 35 min. Luego de la digestión, se filtran

a través de filtros de nitrocelulosa Millipore de 0,45 μm y se diluyen con 50 mL de agua Milli-Q. De esta forma el extracto final queda listo para ser analizado.

La digestión parcial en una etapa se realiza con 5 mL de HClO_4 (60 %) y 10 mL de HNO_3 (65 %). Las muestras se digieren en un microondas ETHOS 1, Milestone, a una temperatura de 180 °C por 35 min. La cuantificación de los elementos químicos de interés se realizó mediante espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente en un equipo Varian 730-ES del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LAMBAMA) del Instituto Potosino de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (IPICYT) de México.^(16,17) La determinación de los elementos se lleva a cabo por el método 200.7-USEPA 22.

Especiación

La especiación teórica se llevó a cabo utilizando el programa PHREEQC con la base de datos termodinámica MINTEQA,⁽¹⁸⁾ en tanto la especiación experimental se realizó mediante extracciones secuenciales, tomando 1 g de muestra, con una precisión de 0,0001 g, y siguiendo el procedimiento del método de Tessier modificado, obteniéndose cinco fracciones (EXC, CARB, ERO, MO y R-RES) que posteriormente se analizaron por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Para la especiación operacional se escogieron los elementos Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, atendiendo la relación de algunos de ellos con reacciones biológicas tóxicas de los peloides, y por su conocida toxicidad para el medioambiente. Se especieron, además, el Fe y Mn, atendiendo a sus elevadas concentraciones en los peloides de interés.

Análisis morfológico y estructural

Se realizó con la ayuda de tres tecnologías:

- Microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX). Las muestras secas de peloides fueron fijadas en cinta de carbono y examinadas en un microscopio electrónico de barrido (Philips, EE. UU., modelo XL 30).
- Granulometría. Las muestras se prepararon igual que para la MEB-EDX. Las imágenes obtenidas (10 réplicas de diferentes áreas para cada muestra) se procesaron con el software ImageJ versión IJ 1.46r. Se clasificaron las partículas según el sistema internacional para texturas de suelos o sedimentos de Constantinides, la clasificación normalizada de suelos a partir de las normas DIN (4022) y las normas británicas ASTM y MIT.
- Difracción de rayos X (DRX). El análisis de fases se realizó para estimar la composición geoquímica de las

muestras de interés. El análisis mineralógico se realizó en un difractor de rayos X PANalytical, modelo X'Pert PRO (EE. UU.), del IPICyT de México. Las condiciones instrumentales empleadas fueron: radiación K_{α} del Cu, corriente: 30 mA, voltaje: 40 kV, intervalo angular (2θ) entre 2-90°, paso angular de 0,030° y tiempo de conteo de cinco segundos. La interpretación de los difractogramas se realizó por comparación con la base de datos del Joint Committee of Powder Diffraction Standard.

Determinación de la composición orgánica

Se eliminan las interferencias por extracción con disolventes de diferentes polaridades. Posteriormente las extracciones se realizan por maceración de muestras de 5 g del peloide (seco y sin azufre) con 50 mL de n-hexano para los compuestos apolares, y 50 mL de metanol para extraer los compuestos polares. Dada la complejidad esperada para la fracción apolar, los extractos obtenidos en n-hexano, para su análisis por CG-EM, previamente se separan a través de la cromatografía de adsorción en sílica, o en fase reversa en una microcolumna RP18. La CG-EM se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A, acoplado a un detector de masas 5975C.

Evaluación de la contaminación

Debido a la ausencia de guías para evaluar el contenido de elementos mayoritarios y trazas en peloides, se consideraron los parámetros de calidad del peloide a partir de los establecidos para sedimentos. Como guía de calidad de sedimentos se utilizó el documento de la USEPA,⁽¹⁹⁾ la NOAA⁽²⁰⁾ y el fondo geoquímico reportado para arcilla.⁽²¹⁾

Para la evaluación del nivel de polución de los peloides, se calculó el índice de geocumulación introducido por Müller⁽²²⁾: $I_{geo} = \log_2(C_n/1,5B_n)$, donde C_n es la concentración medida del elemento n en la muestra y B_n es el valor del fondo geoquímico para el mismo elemento. El factor 1,5 se utiliza atendiendo a las posibles variaciones de los datos del fondo, producto de las posibles diferencias litológicas. La clasificación de I_{geo} se define como: no contaminado ($I_{geo} < 0$); de no contaminado a moderadamente contaminado ($0 < I_{geo} < 1$); moderadamente contaminado ($1 < I_{geo} < 2$); de moderadamente a fuertemente contaminado ($2 < I_{geo} < 3$); fuertemente contaminado ($3 < I_{geo} < 4$); de fuertemente a extremadamente contaminado ($4 < I_{geo} < 5$), y extremadamente contaminado ($I_{geo} > 5$).

Adicionalmente, el enriquecimiento elemental es estimado mediante la normalización de los resultados a un metal de referencia, empleando el factor de enriquecimiento (FE), calculado como $FE = (C_x/C_R)_m / (C_x/C_R)_p$, donde $(C_x/C_R)_m$ es la relación entre la concentración del elemento de interés respecto a un metal de referencia (normalmente aluminio o hierro) en la muestra, y $(C_x/C_R)_p$ es la misma relación pero para el fondo.

⁽²³⁾ Los valores del FE deben interpretarse, según lo recomendado por Birch,⁽²⁴⁾ como sigue: $EF < 1$ indica que no hay enriquecimiento; $EF < 3$ indica que existe enriquecimiento menor; $EF = 3-5$ es un enriquecimiento moderado; $EF = 5-10$ es un enriquecimiento de moderado a severo; $EF = 10-25$ significa enriquecimiento severo; $EF = 25-50$ significa enriquecimiento muy severo, y $EF > 50$ es un enriquecimiento extremadamente severo.

Se calcula, además, el factor de movilidad (FM) para cada muestra de peloide, lo que indica la disponibilidad de los principales elementos en la matriz de los peloides:

$$FM = \frac{(EXC + CARB)}{(EXC + CARB + ERO + MO + R - RES)} * 100$$

Se considera que no existe riesgo ambiental o poca movilidad cuando el porcentaje obtenido para el FM es inferior al 1 %, bajo riesgo entre 1-10 %, riesgo medio en un intervalo entre 11-30 %, riesgo elevado entre 31-50 %, y riesgo muy elevado cuando la concentración del metal supera el 50 %.

Control de la calidad de los datos analíticos

El control de la calidad de los resultados analíticos por FRX y EGBF se realizó siguiendo el criterio SR propuesto por McFarrell⁽²⁵⁾ en las normas ISO-90000. El control de calidad del AAN se realizó mediante el empleo de los materiales de referencias certificados NIST 1632c (elementos trazas en cola), IAEA-433 (sedimento marino) y BCR-667 (sedimento de estuario) irradiado y medido en las mismas condiciones que las muestras de interés.

Los resultados obtenidos mostraron una muy buena correlación ($r^2 = 0,998$) entre las concentraciones determinadas y las reportadas para cada MRC. El control de calidad de los estudios por ICP-OES se realizó mediante el análisis por triplicado de la muestra certificada de referencia MAG-1, lográndose un recobrado entre el 86 y el 110 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización físico-química y elemental

Los resultados de las mediciones de los parámetros físico-químicos realizadas *in situ* y relaciones elementales de los peloides estudiados se presentan en la tabla 1. Los parámetros físico-químicos de pH, Eh y CE muestran condiciones termodinámicas de neutralidad y de ambiente reductor para todos los peloides, lo cual también se confirma por los elevados valores de H_2S encontrados. Los peloides de Elguea y Santa Lucía reflejan un ambiente de alta salinidad. Los valores de potencial redox y oxígeno disuelto de los peloides de Elguea, Cajío y Santa Lucía, indican una materia orgánica poco oxidada lo que se corresponde con los mayores porcentajes

desustancias extraíbles en n-hexano, indicando un predominio en los mismos de compuestos apolares sobre los polares. Los peloides de Elguea, Cajío y Santa Lucía muestran los mayores porcentajes de sustancias extraíbles en n-hexano y de compuestos apolares de acuerdo a sus valores de potencial redox y oxígeno disuelto.

Las relaciones elementales establecen un origen terrestre de la MO, confirmado para los peloides de Cajío y Elguea, lo cual predice la presencia de alcanos de cadena larga y sus derivados de las series homólogas que están relacionados con las plantas de origen terrestre. Los elevados contenidos de sulfuro de hidrógeno predicen la presencia en los peloides de ácidos grasos y sus derivados, tales como el linoleico, palmitoleico y oleico y la inmovilización de metales por la formación de sulfuros insolubles. Los cuatro peloides se clasifican como peloides con fase sólida mineral de tipo fangos o lodos (San Diego y Elguea), y de limo (Cajío y Santa Lucía). Esta clasificación predice que los peloides San Diego y Elguea presentarán las mayores distribuciones en los menores tamaños de partícula. Por tanto, los parámetros físico-químicos como Eh, CE, pH, MO y las relaciones elementales como H/C y C/N, constituyen indicadores válidos para predecir la composición, tanto inorgánica como orgánica, y movilidades los elementos

en los peloides. Adicionalmente estos indicadores son útiles para establecer las técnicas analíticas más apropiadas para la separación de los compuestos orgánicos.

Los parámetros físico-químicos como Eh, CE, pH, MO y las relaciones elementales como H/C y C/N constituyen indicadores válidos para predecir la composición, tanto inorgánica como orgánica, y movilidades los elementos en los peloides.

Determinación del contenido total y parcial de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas

Los intervalos de concentraciones en que se encuentran los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, están dentro de los reportados para otros peloides de origen natural. En el caso de los elementos mayoritarios, los peloides se distribuyen en dos grupos, uno donde prevalece un elevado contenido de los iones Ca y otro donde el ion predominante es el Na. Por su parte, en los elementos minoritarios las mayores concentraciones corresponden a los iones Fe y Al, el primero asociado a la composición de los suelos y el segundo por la presencia de minerales de tipo arcilloso.

En la presente investigación, además de la digestión total para establecer los niveles de concentración de los elementos

Tabla 1. Parámetros físico-químicos, materia orgánica total y análisis elemental de los sedimentos

| Parámetro | San Diego | Elguea | Cajío | Santa Lucía |
|--|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| pH | 7,61 ±0,02 | 6,97 ±0,02 | 6,98 ±0,02 | 6,79 ±0,02 |
| T (°C) | 23,6 ±0,1 | 31,0 ±0,1 | 29,9 ±0,1 | 27,8 ±0,1 |
| CE (mS cm ⁻¹) | 7,67 ±0,02 | 83,3 ±0,02 | 25,80 ±0,02 | 120,86 ±0,03 |
| Eh (mV) | -337 ±2 | -320 ±2 | -374 ±2 | -413 ±2 |
| O ₂ d (mg l ⁻¹) | 0,60 ±0,06 | 0,61 ± 0,06 | 0,30 ±0,06 | 0,00 |
| MO % en peso (P, NP) | 5,3 ±0,5 (P: 81%,NP: 19%) | 2,7 ±0,4 (P:7%, NP: 93%) | 2,7 ±0,4 (P:6%, NP: 94%) | 2,8 ±0,4 (P: 6%, NP: 94%) |
| Susthex(%) | 1,0 | 2,5 | 2,5 | 2,6 |
| C% | 3,91 ±0,04 | 5,36 ±0,09 | 5,67 ±0,06 | 2,58 ±0,07 |
| Cinorg %* | 0,84 | 3,12 | 4,08 | 0,96 |
| Corg %** | 3,07 | 2,22 | 1,59 | 1,63 |
| H (%) | 1,90 ±0,04 | 1,01 ±0,08 | 0,98 ±0,04 | 1,85 ±0,08 |
| N (%) | 0,33 ±0,02 | 0,13 ±0,01 | 0,13 ±0,01 | 0,19 ±0,01 |
| S (%) | 1,88 ±0,02 | 1,48 ±0,06 | N.D. | N.D. |
| H ₂ S (g/kg)*** | 1,00 ±0,02 | 1,10 ±0,02 | 1,30 ±0,02 | 1,40 ±0,02 |
| H/C | 0,49 | 0,18 | 0,17 | 0,72 |
| C/N | 11,85 | 41,23 | 43,61 | 13,58 |
| C _{org} /N _{total} | 9,30 | 17,07 | 12,23 | 8,57 |

*Calculado a partir de la composición mineral obtenida por DRX.

Calculado a partir de la resta del carbono total menos el carbono inorgánico. *Calculado a partir de los valores del potencial redox.

Nota: P-compuestos polares, NP-compuestos apolares, Sust_{hex} - sustancias extraíbles en n hexano.

estudiados, se aplicó también digestión parcial para comparar los resultados y obtener información preliminar acerca de la posible asociación de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, a las fases minerales principales que componen los peloides.

En el caso de los elementos mayoritarios, los resultados mostraron que no existen diferencias significativas para el Ca y el Mg, lo que indica que estos se encuentran completamente distribuidos en las fracciones minerales lábiles de estos peloides (por ejemplo, carbonatos), mientras que las diferencias significativas que se observaron para Na, y K, establecen que una parte de ellos queda retenida en las fracciones minerales no lábiles, posiblemente asociados a las arcillas, por lo que para la determinación de sus contenidos totales en los peloides estudiados siempre será necesario la realización de una digestión total. Para los elementos minoritarios Mn y Fe, el comportamiento es variable. Los resultados para todos los elementos trazas (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) muestran diferencias significativas, entre los valores de concentración obtenidos por digestión total y parcial, en todos los peloides estudiados. Estas diferencias de comportamiento, predicen que los elementos minoritarios y trazas, son los más retenidos en la matriz de los peloides estudiados y establecen la necesidad de realizar la extracción secuencial para corroborar las fases minerales a las que se encuentran unidos y establecer, de esta forma, su posible movilidad.

Tamaño de partícula, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada-espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La determinación de la distribución del tamaño de partícula en los sedimentos es muy importante para interpretar determinadas propiedades como la superficie específica, que permite establecer su capacidad de adsorber/absorber elementos químicos, aspecto íntimamente relacionado con su movilidad en los sedimentos. En cuanto al tamaño de partícula (Figura 2A), los resultados obtenidos muestran que los peloides de Cajío, San Diego de los Baños y Elguea presentan una distribución de tamaño de partícula del tipo limo-arcilloso, mientras que el peloide de Santa Lucía clasifica como del tipo arenoso. A partir de estos resultados se puede predecir que los peloides San Diego de los Baños, Elguea y Cajío presentarán alta capacidad de retención de los elementos minoritarios y trazas (en comparación con los elementos mayoritarios que se encuentran muy lábiles debido a su solubilidad (Figura 2B-C), y un elevado porcentaje de estos distribuidos en las fracciones menos lábiles, ricas en silicatos, mientras que, para el peloide de Santa Lucía, se predice una baja capacidad de retención de estos elementos.

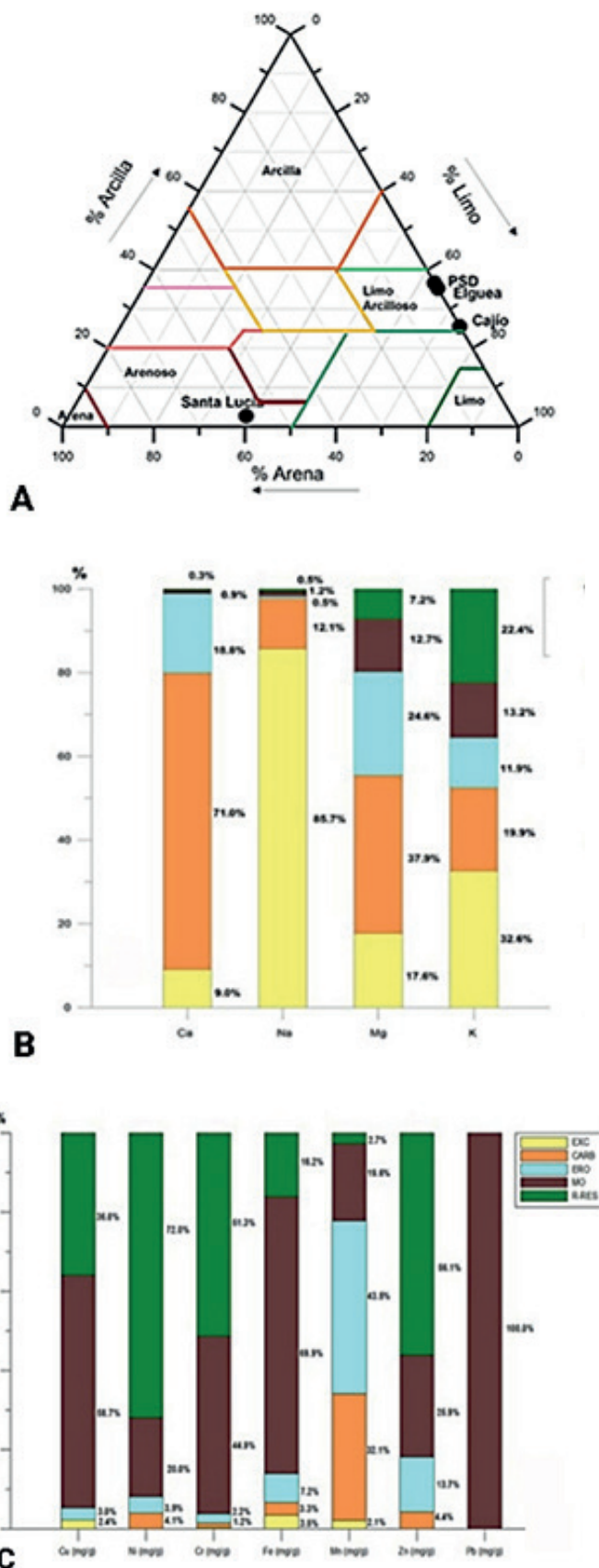


Fig. 2. A) Distribución del tamaño de partículas y representación en el triángulo de clasificación de suelos. B y C) Distribución de las especies de los elementos en el peloide San Diego de los Baños en las fracciones extraídas: B: mayoritarios; C: minoritarios y trazas.

Estos resultados coinciden con los obtenidos con la difracción de rayos X, los que muestran elevados porcentajes de filosilicatos en la composición del peloide San Diego de los Baños, Cajío y Elguea. En el caso del peloide Santa Lucía, los bajos porcentajes de filosilicatos confirman la baja capacidad de retención de los elementos minoritarios y trazas, y se confirma la presencia de halita, la que representa un elevado porcentaje de su composición. Adicionalmente, mediante la técnica de MEB-EDX, se confirma la presencia en estos peloides de sulfuros insolubles y de sales insolubles de Fe, los que contribuyen a la inmovilización de los elementos minoritarios y trazas.

Modelación hidrogeoquímica

Una herramienta que contribuye a predecir la movilidad potencial de los elementos químicos entre las fases acuosas y minerales de un peloide, es la modelación hidrogeoquímica. Según los resultados obtenidos por la modelación hidrogeoquímica, empleando los diagramas de fase pH-Eh de Pourbaix, todos los elementos minoritarios y traza, excepto el Cu, se encontrarían poco retenidos en la matriz de todos los peloides estudiados, lo que se contradice con algunas predicciones realizadas en este sentido a partir de los resultados del tamaño de partícula y la composición mineralógica. Sin embargo, para los peloides Cajío, San Diego de los Baños y Elguea, la modelación matemática de los equilibrios químicos, utilizando el programa PHREEQC, muestra que la mayoría de los elementos minoritarios y trazas, tienden a formar especies solubles en equilibrio con fases minerales como óxidos, sulfuros e hidróxidos, que deben encontrarse en la matriz de los peloides, fundamentalmente en las fases menos lábiles y, por tanto, poco disponibles.

Teniendo en cuenta, además, la composición mineralógica y la distribución del tamaño de partículas que muestran todos los peloides (a excepción del peloide de Santa Lucía), se prevé una gran retención de los elementos minoritarios y trazas, y se predice que la mayoría de estos (con la excepción de Mn) se encontrarán poco disponibles en las matrices de los peloides estudiados. Todo lo contrario ocurre para el peloide de Santa Lucía, cuyos resultados del diagrama de fases Eh-pH de Pourbaix, la composición mineralógica y la distribución de tamaño de partículas, coinciden en que los elementos minoritarios y trazas estarán poco retenidos y presentarán una gran movilidad.

Especiación operacional

La especiación (operacional) es importante para elucidar posibles mecanismos de distribución y la movilidad de los elementos en sistemas complejos que involucran fases sólidas. Teniendo en cuenta que los peloides se utilizan en la terapéutica, los elementos químicos pueden causar una respuesta biológica positiva o tóxica si son móviles y pueden interactuar con la piel o las mucosas. El análisis de las diferentes fraccio-

nes por extracción secuencial muestra la distribución de los elementos químicos, de acuerdo a su afinidad por las diferentes fases químicas y permite establecer su movilidad.

Los resultados obtenidos para los peloides San Diego de los Baños, Elguea y Cajío, muestran que la extracción secuencial confirma lo predicho por la distribución del tamaño de partícula, la composición mineralógica y la modelación hidrogeoquímica, respecto a que los elementos mayoritarios (Ca, Mg, Na y K) (v. figura 2B), por ejemplo el peloide de San Diego de los Baños, presentan gran movilidad, mientras que los elementos minoritarios y trazas (Cr, Cu, Ni, Zn, Fe y Pb) se encuentran fuertemente retenidos en la matriz de estos peloides (más del 70 % en fracciones MO y R-RES) (v. figura 2C), presentando baja movilidad, con la excepción del Mn. En el peloide de Santa Lucía, el comportamiento de los elementos mayoritarios es similar al del resto de los peloides estudiados, mientras que para los elementos minoritarios y trazas, respecto a los restantes peloides, los porcentajes en las fracciones MO y R-RES, disminuyen con el consiguiente aumento de los porcentajes en las fracciones ERO. Todo esto confirma una menor retención de los elementos minoritarios y trazas en la matriz del peloide, predicha con anterioridad por la distribución del tamaño de partícula, la composición mineralógica y la modelación hidrogeoquímica.

Con los valores obtenidos en las extracciones secuenciales, puede ser calculado el factor de movilidad (tabla 2). De acuerdo con la forma en que se realiza la aplicación terapéutica de los peloides, que se basa en su interacción directa con la piel y el sudor, el FM de los elementos químicos es el índice que mejor refleja su riesgo o acción beneficiosa potencial. En este caso, en todos los peloides el elemento que pudiera presentar mayor riesgo es el Mn. Sin embargo, no se han encontrado reportes de toxicidad por vía tópica, por lo que se concluye que los peloides estudiados presentan gran retención de los elementos tóxicos y, según este criterio, son seguros para la aplicación terapéutica.

Tabla 2. Valor numérico del factor de movilidad (FM) para los elementos de interés en San Diego, Elguea, Cajío y Santa Lucía

| Elemento | San Diego | Elguea | Cajío | Santa Lucía |
|----------|-----------|--------|-------|-------------|
| Cr | 1,54 | 1,97 | 0 | 0 |
| Cu | 2,37 | 3,86 | 0 | 0 |
| Fe | 6,75 | 0,11 | 0 | 0,20 |
| Mn | 34,24 | 61,24 | 17,80 | 67,15 |
| Ni | 4,14 | 3,40 | 0 | 5,00 |
| Pb | 0 | 19,57 | 0 | 0 |
| Zn | 4,35 | 4,05 | 0 | 2,00 |

FM <1 % indican que no hay riesgo, los FM entre 1-10 % indican bajo riesgo; un intervalo entre 11-30% implica un riesgo medio; entre 31-50 % un riesgo elevado y existe un riesgo muy elevado cuando FM >50 %.

Caracterización radiológica y de elementos inorgánicos utilizando técnicas nucleares

Los niveles de radioactividad (^{226}Ra , ^{137}Cs , ^{232}Th and ^{40}K) en los peloides de los principales balnearios del país se muestran en la tabla 3. Las concentraciones (en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso seco) se encuentran en el mismo orden que las concentraciones reportadas para peloides internacionalmente. Por otra parte, el máximo de dosis equivalente anual en piel producto del empleo de la peloterapia fue estimada en $1.6 \mu\text{Sv}\cdot\text{y}^{-1}$, con una máxima contribución por ^{212}Ra de $0.2 \mu\text{Sv}\cdot\text{y}^{-1}$, valor muy inferior a los valores aceptados de dosis equivalente en piel para miembros del público. De esta manera, se comprueba que los niveles de radioactividad producto de la peloidoterapia, no representan riesgo radiológico para los pacientes de estas facilidades.

El estudio multielemental de los peloides de interés mediante las técnicas de AAN⁽¹⁵⁾ y FRX⁽¹³⁾, permitió determinar el contenido de 37 elementos, incluyendo un número apreciable de los denominados "elementos tierras raras" (ETR). Prácticamente en todos los casos, las concentraciones determinadas de los elementos mayoritarios y minoritarios se encuentran en los rangos reportados internacionalmente para peloides.⁽³⁴⁻³⁹⁾ Las únicas excepciones son el Al, cuyo contenido en Santa Lucía, Cajío y Colony son inferiores a las reportadas, en tanto el contenido de Na en Santa Lucía excede al mayor valor reportado. El cálculo del índice de geoacumulación (Fi-

gura 3A) muestra la presencia de una posible contaminación extremadamente fuerte por Br y Gd en todos los balnearios estudiados, así como contaminación fuerte por arsénico en los balnearios de San Diego y Colony, y por antimonio en el peloides de este último balneario. Por otra parte, el cálculo de los factores de enriquecimiento, utilizando el contenido de aluminio como elemento de referencia y las concentraciones elementales de la corteza superficial terrestre⁽⁴⁰⁾ como fondo (Figura 3B), confirma la posibilidad de un enriquecimiento extremadamente severo por bromo y gadolinio y, adicionalmente, de enriquecimiento extremadamente severo o muy severo de calcio (Elguea y Cajío), arsénico (Cajío y Colony), selenio (Santa Lucía y Cajío) y antimonio (Colony).

Por otra parte, las concentraciones promedio de los elementos habitualmente considerados como "metales pesados" (Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb), resultaron del orden o inferiores a las reportadas internacionalmente. La comparación de estos metales con las guías de sedimentos (Figura 3C), muestra que los contenidos de Cr y Ni en el peloides del balneario del Elguea, así como el contenido de As en el peloides del balneario del Hotel Colony, exceden los valores permisibles que se establecen para los sedimentos.⁽⁴¹⁾ Los contenidos de Cr, Ni y As en el peloides de San Diego de los Baños, y de As en el peloides de Cajío, exceden los niveles umbrales de contaminación establecidos internacionalmente. Los contenidos de V y As en todos los balnearios estudiados, y de Co y Ni en San Diego

Tabla 3. Concentraciones promedio (en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$), parámetros calculados para la evaluación del riesgo radiacional y su comparación con los datos reportados internacionalmente.

| | ^{226}Ra | ^{137}Cs | ^{232}Th | ^{40}K | D | H_{piel} |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | | | ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$) | ($\mu\text{Sv}\cdot\text{y}^{-1}$) |
| San Diego (peloides), Cuba ⁽¹⁰⁾ | 37 ±3 | 5 ±1 | 27 ±5 | 236 ±61 | 43 | 1,0 |
| Elguea, Cuba ⁽¹⁰⁾ | 1800 ±298 | < 1,6 | 38 ±16 | 115 ±16 | 859 | 0,7 |
| Santa Lucía, Cuba ⁽¹⁰⁾ | 405 ±65 | < 1,6 | 21 ±6 | 365 ±40 | 215 | 1,6 |
| Cajío, Cuba ⁽¹⁰⁾ | 6 ±1 | < 1,6 | 6 ±3 | 47 ±7 | 8 | 0,2 |
| San Diego (sedimento), Cuba ⁽²⁶⁾ | 23 | 16 | 25 | 325 | 39 | 0,7 |
| Salsomaggio, Italia ⁽²⁷⁾ | 30 | - | 30 | 659 | 70 | 1,3 |
| Eugenian Hills, Italia ⁽²⁸⁾ | 286 | 2 | 35 | 423 | 169 | 3,0 |
| Safaga, Egipto ⁽²⁹⁾ | 25 | - | 21 | 618 | 50 | 0,9 |
| Hurgada, Egipto ⁽²⁹⁾ | 21 | - | 22 | 548 | 46 | 0,8 |
| Niska Banja, Serbia ⁽³⁰⁾ | 259 | 0,5 | 253 | 219 | 286 | 5,2 |
| Abano, Italia ^{*(31)} | 1208 | 5 | 580 | 460 | 928 | 16,7 |
| Peruíbe, Brasil ^{** (32)} | 16 | - | 31 | 423 | 43 | 0,8 |
| UNSCEAR ⁽³³⁾ | 32 | - | 45 | 420 | - | - |

*Lodo con la mayor actividad de ^{226}Ra reportada, ** Actividad promedio de los peloides maduros reportados.

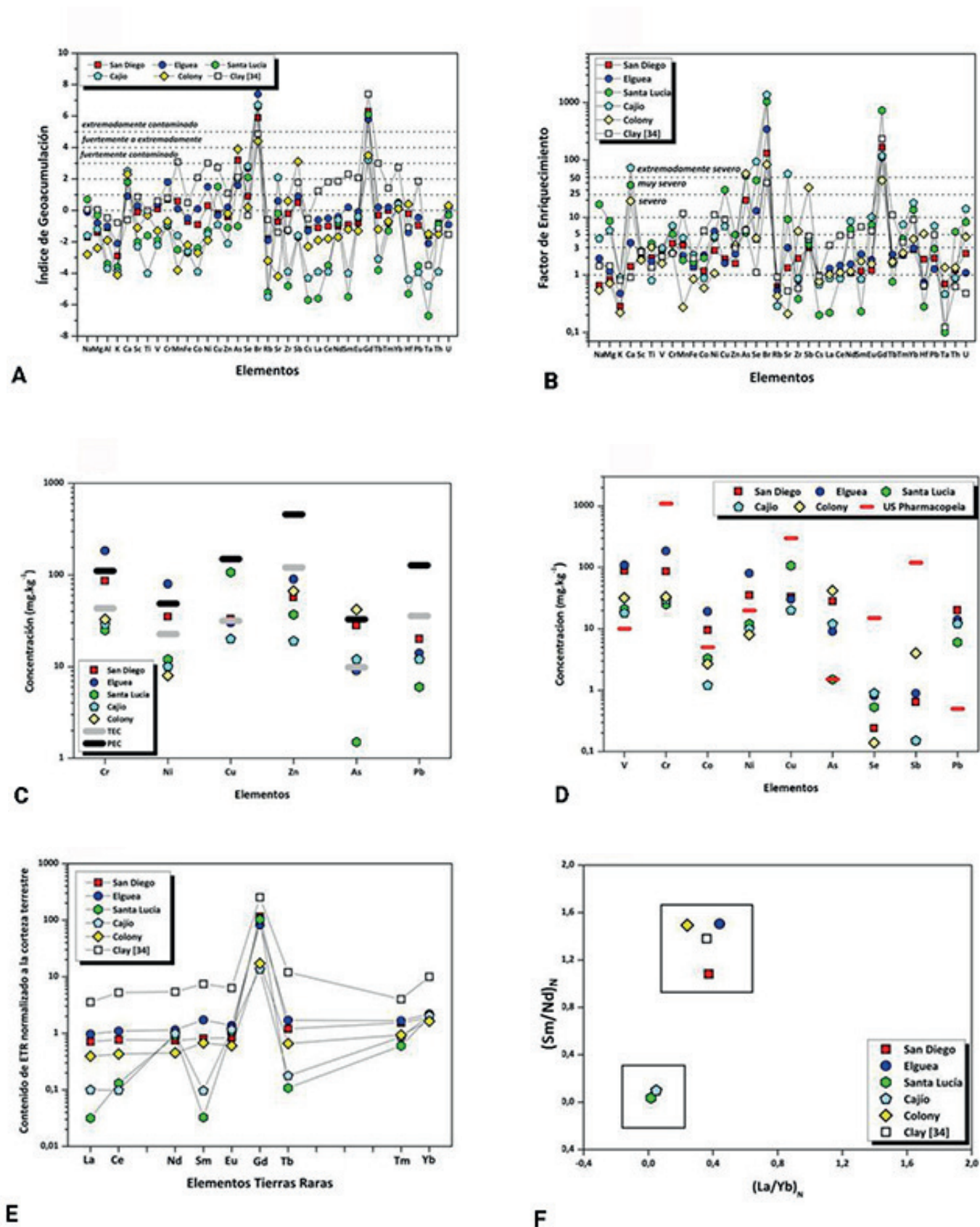


Fig. 3. Índice de geoacumulación (A) y factor de enriquecimiento en base al contenido de aluminio (B) de los elementos determinados en los peloides cubanos, utilizando el contenido reportado para la corteza terrestre como fondo. Comparación con la guía de toxicidad para sedimentos (C) y para medicamentos (D) de los EE. UU. E) Contenido de ETR normalizadas respecto a la corteza terrestre. F) Relaciones La/Yb y Sm/Nd normalizadas.

y Elguea (Figura 3D), sobrepasan los límites de concentraciones establecidos por la Pharmacopeia de los EE. UU.⁽⁴²⁾ para fármacos y cosméticos. Sin embargo, aunque el contenido total de estos elementos sobrepasa los valores normados para sedimentos y cosméticos, presentan baja movilidad y se encuentran fuertemente retenidos en la matriz de los peloides, lo que minimiza el riesgo de exposición por vía tóxica.

Los niveles de ETR presentes en los peloides cubanos también se encuentran en el rango de lo reportado internacionalmente. Independientemente de lo anterior, la normalización del contenido de ETR presentes respecto a la corteza superficial terrestre⁽³⁴⁾ (Figura 3E), muestra que los contenidos de ETR presentes en los balnearios de San Diego, Elguea y Colony, tienen un comportamiento muy similar al que presenta el estándar de arcilla,⁽²¹⁾ lo que indica la naturaleza arcillosa que tienen los peloides mencionados. Por otra parte, el patrón que siguen los peloides de Santa Lucía y Cajío, los cuales son los únicos madurados con aguas marinas de los estudiados, difiere notablemente en los ETR ligeros, presentando un incremento apreciable de los contenidos de Nd y Eu en ambos peloides, así como un incremento del contenido de Ce en Santa Lucía.

Es conocido que los ETR son utilizados como huella del origen geológico o de contaminantes, así como en la investigación de procesos geoquímicos que permitan el fraccionamiento de este grupo de elementos en diferentes entornos ambientales, particularmente en aguas superficiales y subterráneas. En tal sentido, considerando el comportamiento de la distribución de sus ETR, se puede afirmar que la naturaleza del peloide del balneario Colony es arcillosa.

Por otra parte, las anomalías de los ETR, especialmente las del Ce y Eu, son importantes indicadores de las distribuciones normalizadas de ETR. La anomalía por Ce (δCe) es un indicador de las condiciones redox del medio. Cuando el Ce insoluble es reducido a Ce soluble, ocurre una disminución del contenido de Ce en el sedimento y un enriquecimiento del Ce disuelto. De esta forma, la anomalía del Ce en el sedimento es más negativa ($\delta\text{Ce} < 1$) en tanto disminuye su contenido en el sedimento. Por otra parte, el Eu en comparación con otros ETR, tiende a generar anomalía por Eu (δEu) en ambientes naturales. Una anomalía por Eu positiva ($\delta\text{Eu} > 1$) indica la presencia de un medio sedimentario anóxico y reducido, asociado con la materia orgánica.

Los resultados muestran que los peloides madurados con agua salada (Santa Lucía y Cajío) se caracterizan por tener anomalías negativas de Ce y positivas de Eu, en tanto los peloides madurados con agua dulce (San Diego, Elguea y Colony) se caracterizan por anomalías positivas de Ce y negativas de Eu. Por otra parte, las relaciones La/Yb y Sm/Nd normalizadas a la corteza terrestre, se utilizan para distinguir diferentes posibles

orígenes de los ETR en los sedimentos.⁽⁴²⁾ Como se puede observar (Figura 3F), se puede apreciar bien la presencia de dos grupos: uno, donde se agrupan los peloides arcillosos (San Diego, Elguea y Colony) madurados con agua dulce, así como el estándar de arcilla, y un segundo grupo, en el que se agrupan los lodos madurados con agua salada (Santa Lucía y Cajío).

Caracterización orgánica

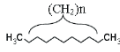

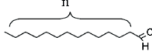

Se estableció, por primera vez, un procedimiento para la caracterización orgánica de cuatro peloides tipo de Cuba. Este procedimiento incluye la medición de los parámetros físico-químicos como Eh, CE, pH, MO, las relaciones elementales como H/C y C/N y la estimación del contenido de la materia orgánica y de las sustancias extraíbles en n-hexano, como indicadores válidos para predecir la composición orgánica de los peloides. A partir de esta información, se puede diseñar el resto del procedimiento en cuanto a eliminación de las interferencias y la técnica analítica para la separación de los compuestos orgánicos y posterior detección.

En general, en el peloide de San Diego de los Baños se separaron e identificaron compuestos, tanto de origen natural (plantas terrestres y marinas), como antropogénico y de todos los peloides estudiados es el que presenta mayor diversidad de tipos de compuestos orgánicos (Tabla 4). Aunque la cantidad de compuestos orgánicos polares, según se esperaba por la proporción obtenida con las sustancias extraíbles en n-hexano, era predominante, los compuestos polares obtenidos son pocos, lo que puede deberse a la presencia de compuestos que no pueden ser determinados por la técnica analítica empleada, en las condiciones del estudio y cuya presencia ha sido reportada con anterioridad para medios acuáticos como las sustancias húmicas, los carbohidratos (glucosa, maltosa, xilosa, galactosa, arabinosa, manosa) y los compuestos volátiles como proteínas, carotenoides y trazas de vitaminas (A, C, B2, ácido fólico).

Para el peloide de Elguea, la distribución de los compuestos también fue compleja y en este caso existe una predominancia de compuestos apolares, coincidiendo con los resultados obtenidos en el análisis físico-químico (v. Tabla 1). Los compuestos separados e identificados son principalmente n-alcanos, ácidos grasos, triterpenoides, esteroides y en menor cantidad n-alcanoles, ácidos carboxílicos e hidroxiácidos y varios otros productos. Los alcanos presentan cadenas carboxílicas entre 10 y 54 carbonos (Tabla 4), lo que establece un origen terrestre de la materia orgánica con predominio de cadenas muy largas (54 C). Los alcanos presentes tienen un origen natural, relacionado con los procesos de degradación de la materia orgánica compleja, de origen animal o vegetal, a cadenas básicas.

Tabla 4. Resumen de los grupos de compuestos separados cromatográficamente en San Diego, Elguea, Cajío y Santa Lucía

| Peloide | Tipo de compuestos | Estructura | Cantidad | Uso | Ejemplos |
|----------------------------------|---|------------|----------|---|---|
| San Diego de los Baños PSD | Alcanos y derivados (alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes) | | 21 (10) | Alcanos: aplicaciones termoterapéuticas, adsorción de toxinas | C12-29 |
| | Esteres y éteres | | 3 | En algunos casos presentan acciones antiinflamatorias | Acetato de isoamilo |
| | Ácidos carboxílicos ramificados o aro-máticos | | 3 | Antioxidantes | Ácido β hidroxilaurico, ácido 5-isopentil picolínico, ácido 4-fenilvalérico |
| | Terpenoides | | 4 | Analgésicos, antiinflamatorios | Escualeno, (1S, 2S, 5R)-(1-butin-3-ona-1-il)-mentol y Terpinol |
| | Compuestos esteroidales | | 1 | Acción hormonal o analgésica | 3-hidroxi-11-andros-tanona |
| | Ácidos grasos | | 3 | Antioxidantes | ácido palmítico, ácido oleico y ácido eicosanoico |
| | Ftalatos y otros antropogénicos | | 2 | Plastificantes, antioxidantes para alimentos, pinturas, plásticos, etc. | Dibutil ftalato (DPBC) BHT |
| Compuestos de diversa naturaleza | | 15 | | (N-etenil-N-metilace-tamida), 1- acetato de etil-(1H)-1,2,4 triazol | |
| Elguea | Alcanos y derivados (alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes) | | 25 (4) | Alcanos: aplicaciones termoterapéuticas, adsorción de toxinas | C 10-54 |
| | Terpenos | | 3 | Analgésicos, antiinflamatorios | Escualeno, escualano, 13 isopropil 11 α-isocopolano) |
| | Esteroides | | 3 | Acción hormonal o analgésica | Friedelano 7 αol, beta sitosterol, 8 metil colestano |
| | Ácidos grasos | | 6 | Antioxidantes | Ácido esteárico, oleico, palmítico, laúrico, montánico y eicosanoico |
| | Ftalatos y otros antropogénicos | | 3 | Plastificantes antioxidantes para alimentos, pinturas, plásticos, etc. | Bis (2-ethylhexyl) phthalate, dioctil ftalato, BHT |
| | Compuestos de diversa naturaleza | | 6 | | 1,38 dibrominocta-triacontano, di-iso-octiladipato, etc |
| Cajío | Alcanos y derivados (alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes) | | 12 (14) | Alcanos: aplicaciones termoterapéuticas, adsorción de toxinas | C 5-29 |
| | Ácidos y esteres de ácidos grasos | | 3 | En algunos casos presentan acciones antiinflamatorias | Metil decanoato, ácido heptadecanoico, ácido 2 butenoico |
| | Terpenos | | 1 | Analgésicos, antiinflamatorios | Escualeno |
| | Esteroides | | 1 | Acción hormonal o analgésica | Beta sitosterol |
| | Ácidos grasos | | 4 | Antioxidantes | Ácido esteárico, laúrico, oleico y palmítico, |
| | Ftalatos y otros antropogénicos | | 1 | Plastificantes, antioxidantes para alimentos, pinturas, plásticos, etc. | BHT |
| | Compuestos de diversa naturaleza | | 7 | | Tetrametil oxirano |

| | | | | | |
|-------------|---|---|---------|---|--|
| Santa Lucía | Alcanos y derivados (alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes) |  | 11 (17) | Alcanos: aplicaciones termoterapéuticas, adsorción de toxinas | C 10-25 |
| | Terpenos y esteroides |  | 2 | Analgésicos, antiinflamatorios | Escualeno, beta sitosterol |
| | Ácidos grasos |  | 6 | Antioxidantes | Metil-decanoato, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido 9 octadecenoico |
| | Compuestos de diversa naturaleza y otros antropogénicos |  | 4 | Antioxidantes para alimentos, pinturas, plásticos, etc. | Pentiloxirano, BHT |

En el peloide Cajío, la mayoría de los compuestos fueron separados en las fracciones de n-hexano y ciclohexano demostrando la prevalencia de los compuestos apolares, lo que coincide con lo establecido por la relación de compuestos determinada por las sustancias extraíbles en n-hexano. No obstante, aunque se predice un origen terrestre de la materia orgánica, al igual que en el caso de Elguea, la longitud de las cadenas en el caso del peloide de Cajío son mucho menores. Estas diferencias pueden deberse al origen de las aguas de maduración de ambos peloides, ya que la maduración del peloide Elguea ocurre con aguas hipertermales e hiperminerales, que emergen desde grandes profundidades, mientras que para Cajío, la maduración acontece en la costa, donde ocurren diferentes procesos hidrogeoquímicos.

En el caso de Santa Lucía, los grupos de compuestos identificados fueron, alcanos (lineares y cíclicos) y otros miembros de la serie homóloga como alquenos, cetonas, ácidos carboxílicos y alcoholes. Al igual que en el resto de los peloides estudiados se identifica la presencia de isoprenoides y esteroides como el escualeno y el beta sitosterol. Las fracciones más polares muestran pocos compuestos separados que corresponden a ácidos grasos y sus alcoholes derivados lo que concuerda con lo predicho por los parámetros físico-químicos en relación con la alta proporción de compuestos apolares en este peloide. Para este peloide, basados en la relaciones C, H, N, no se pudo confirmar el origen terrestre de la materia orgánica, lo que coincide con los resultados de la caracterización orgánica que muestran la presencia de alcanos en el peloide de Santa Lucía con una longitud entre C10-25 que son característicos de ambientes marinos.

Los resultados de la caracterización orgánica de los peloides muestran, por primera vez, la presencia de compuestos con posible acción biológica tales como, terpenoides, compuestos esteroidales y ácidos grasos que, en sus formas aisladas, pueden presentar acciones antiinflamatorias y antioxi-

dantes, entre otras, lo que contribuiría a justificar las acciones terapéuticas de estos sedimentos.

Evaluación de la calidad de los peloides

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación se propone el siguiente procedimiento general para abordar la evaluación de la calidad de un peloide.

1. Caracterización físico-química y elemental:
 - a) Mediciones de pH, CE, Eh, temperatura.
 - b) Determinación de MO y sustancias extraíbles en n-hexano.
 - c) Determinación de la composición elemental C, H, N.
2. Determinación del contenido total de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza: digestión total o parcial.
3. Caracterización morfológica y estructural: distribución de tamaño de partícula.
4. Especiación:
 - a) Extracción secuencial de las fracciones más lábiles.
 - b) Modelación hidrogeoquímica.
5. Determinación de radionúclidos y cálculo de dosis.
6. Caracterización orgánica general.
7. Evaluación de la calidad:
 - a) Comparación con guías internacionales, cálculo de índices de enriquecimiento con respecto al fondo y el FM.
 - b) Comparación de los contenidos totales de los elementos minoritarios y trazas en las fracciones más lábiles, con los valores establecidos para la regulación de estos, en medicamentos tópicos y cosméticos según las normas internacionales.

Conclusiones

El procedimiento desarrollado permitió la caracterización físico-química más integral realizada a los peloides tipo de Cuba. Se comprobó que los parámetros físico-químicos (Eh, CE, pH, MO) y las relaciones elementales como H/C y C/N

constituyen indicadores válidos para predecir la composición, tanto inorgánica como orgánica, y movilidad de los elementos en los peloides. Se determinan por primera vez los contenidos de 37 elementos químicos y la actividad de cuatro radionúclidos naturales y artificiales, así como los contenidos parciales y las fracciones móviles de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de interés, fortaleciendo la base metodológica químico-analítica para la caracterización inorgánica de los peloides tipo de Cuba.

El comportamiento de los contenidos de ETR normalizados a la corteza terrestre de los peloides cubanos reveló diferente comportamiento para los peloides de naturaleza arcillosa y lodos, valores de anomalía por Ce positivos y por europio negativos en los peloides madurados con agua dulce, y el inverso para los peloides madurados en aguas saladas.

La combinación de la modelación hidrogeoquímica con la especiación operacional permitió la estimación de la movilidad de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en la matriz de los peloides. Los resultados de la caracterización orgánica de los peloides muestran, por primera vez, la presencia de compuestos con posible acción biológica, tales como terpenoides, compuestos esteroideos y ácidos grasos que, en sus formas aisladas, pueden presentar acciones anti-inflamatorias y antioxidantes, entre otras, lo que contribuiría a justificar las acciones terapéuticas de estos sedimentos.

La evaluación de la calidad de los peloides tipo de Cuba permite clasificarlos como no contaminados en relación con los elementos trazas determinados y a los compuestos orgánicos identificados. Sin embargo, se debe prestar especial atención a los niveles de Manganeso, fundamentalmente en el peloide de San Diego. Por otra parte, los niveles de dosis radioactivas equivalentes calculados no exceden los permitidos por los organismos reguladores para usuarios y trabajadores ocupacionalmente expuestos.

Todos estos resultados permitieron elaborar un procedimiento general para abordar la evaluación de la calidad de un peloide, aportando las bases científicas para la elaboración de futuras regulaciones en su uso terapéutico por los organismos reguladores correspondientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los doctores Marina Frontasyeva y Waer Badawy, del Instituto Unificado de Investigaciones Nucleares (Rusia); Juan Tomás Zerquera, del Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones (Cuba); Miren Martínez Santos y Estilita Ruiz Romera, de la Universidad del País Vasco (España); y al Dr. Neivy López Pino, a la MSc. Juana Orquídea Arado López y al Lic. Alberto Pérez Martín, del InSTEC-UH (Cuba), por la colaboración brindada en la presente investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Veniale F, Bettero A, Jobstraibizer PG, Setti M. Thermal muds: Perspectives of innovation. *Applied Clay Sciences* 2017;36:141-147.
2. Carretero MI. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review. *Applied Clay Sciences*. 2002;21:155-163.
3. Veniale F, Barberis E, Carcangiu G, et al. Formulation of muds for pelotherapy: Effects of "maturation" by different mineral waters. *Applied Clay Sciences*. 2004;25:135-148.
4. Carretero MI, Gomes CSF, Tateo F. Clays and human health. In: Bergaya F, Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.) *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. VOL.1. Elsevier; 2006. pp.717-741.
5. Carretero MI, Pozo M, Sánchez C, et al. Comparison of saponite and morillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Applied Clay Sciences* 2007;36:161-173.
6. Gomes C, Silva J. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Sciences* 2007;36:4-21
7. Tateo F, Ravaglioli A, Andreoli C, et al. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Applied Clay Sciences* 2009;44:83-94.
8. Norma Cubana-6. Peloids. Specifications Cuban National Bureau of Standards. ICS: 71.100.70; 11.120.98, Havana (in Spanish).
9. Díaz Rizo O, López-Pino N, D'Alessandro Rodríguez K, et al. Characterization of the InSTEC's low background spectrometer for environmental radioactivity studies. *Nucleus* 2006;46:21-26.
10. Díaz Rizo O, Suárez Muñoz M, González Hernández P, et al. Radioactivity levels in peloids used in main Cuban spas. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2018;316(1):95-99.
11. Díaz Arado O., Díaz Rizo O., López N., et al. Evaluation of the InSTEC's EDXRF assembly for marine sediment pollution studies. *AIP Conference Proceeding*. 2009;1139:158-159.
12. WinAxil code. Version 4.5.2 CANBERRA-MITAC, 2005.
13. Díaz Rizo O, Suárez Muñoz M, González Hernández P, et al. Assessment of heavy metal content in peloids from some Cuban spas using X-ray fluorescence. *Nucleus* 2017;61:1-5.
14. Pavlov SS, Dmitriev AY, Frontasyeva MV. Automation system for neutron activation analysis at the reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2016;309:27-38.
15. Díaz Rizo O, Barrios Cossío J, Suárez-Muñoz M, et al. Instrumental neutron activation analysis of peloids from main Cuban spas. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2018;317:1079-1087.
16. Suárez-Muñoz M, Melián Rodríguez C, Golen Rudnikas A, et al. Physico-chemical characterization, elemental speciation and hydrogeo-chemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses. *Applied Clay Sciences*. 2015;104:36-47.
17. Martínez-Villegas N, Suárez-Muñoz M, González Hernández P, et al. Inorganic and organic characterization of Santa Lucía salt mine peloid for quality evaluations. *Environment Sciences and Pollution Research*. 2020;27:15944-15958.
18. Base de Datos Termodinámica MINTEQ
19. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Guidelines for Pollution Classification of Great Lakes Harbor Sediments. USEPA Region V, Great Lakes Surveillance Branch, Chicago IL; 1977. 8 p.

20. Burcham MF. NOAA Screening Quick References Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1999. 12 pages.
21. Turekian KK, Wedepohl K. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 1961;72:175-192.
22. Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo Journal* 1969;2:108-118.
23. Schropp SJ, Lewis FG, Windom HL, et al. Interpretation of metal concentration in estuarine sediments of Florida using aluminum as reference element. *Estuaries*. 1990;13:227-235.
24. Birch G. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environment using sediments. In: Wollongong CD (ed). *University Papers in Center for Maritime Policy*. 2003;14.
25. Quevauviller P, Marrier E. Quality assurance and quality control for environmental monitoring. VCH, Weinheim. 1995.
26. Díaz Rizo O, Gelen Rudnikas A, Arado López JO, et al. Radioactivity levels and radiation hazard of healing mud from San Diego River, Cuba. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013;295:1293-1297.
27. Tateo F, Ravaglioli A, Andreoli C, et al. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Applied Clay Sciences* 2009;44:83-94.
28. Cantaluppi C, Fasson A, Ceccotto F, et al. Radionuclides concentration in water and mud of Euganean Thermal District. *International Journal of Environmental Research* 2014;8:237-248.
29. El-Arabi AM. Natural radioactivity in sand used in thermal therapy at the Red Sea coast. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2005;81:11-19.
30. Manic G, Petrovic A, Vesba M, et al. Radon concentrations in a spa in Serbia. *Environment International*. 2006;32:533-537.
31. Doretti L, Gerrara D, Barison G, et al. Natural radionuclides in the muds and waters used in thermal therapy in Abano Terme, Italy. *Radiation Protection Dosimetry* 1992;45(1/4):175-178.
32. Cardoso da Silva PS, Torrecilha JK, Gouvea PFM, et al. Chemical and radiological characterization of Peruíbe black mud. *Applied Clay Sciences*. 2015;118:221-230.
33. United Nations Scientific Committee on the effect of atomic radiation. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes I. United Nations, New York; 2010.
34. Da Silva PSC, Torrecilha JK, Gouvea PFM, et al. Chemical and radiological characterization of Peruíbe Black Mud. *Applied Clay Sciences*. 2015;118:221-260.
35. Da Silva PSC, Maduar MF, Scapin MA, et al. Radiological assessment of pharmaceuticals clays. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016;307:2035-2046.
36. Carretero MI, Pozo M, Martin-Rubi JA, et al. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spa. *Applied Clay Sciences*. 2010; 48(3):506-515.
37. Carretero MI, Pozo M, Legido J, et al. Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Sciences*. 2014;99:131-143.
38. Mascolo A, Summa V, Tateo F. Characterization of toxic elements in clays for human healing use. *Applied Clay Sciences*. 1999;15:491-500.
39. Tateo F, Summa V, Giannossi M, Ferraro G. Healing clays: mineralogical and geochemical constraints on the preparation of clay-water suspension ("argillic water"). *Applied Clay Sciences*. 2006;33:181-194
40. Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochemical & Cosmochemical Acta*. 1995;59(7):1217-1232.
41. Rebelo M, Viseras C, López-Galindo A, et al. Characterization of Portuguese geological materials to be used in medical hydrology. *Applied Clay Sciences*. 2011;51:258-266
42. Quintela A, Terroso D, Ferreira da Silva E, Rocha F. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Minerals*. 2012;47:441-451
43. McDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2000;39(1):20-31.
44. US Pharmacopeia 40-NF 35. US Pharmacopeia Convention, Rockville, 2017.
45. Torrecilha JK, Carvalho LP, Gouvea PFM, da Silva PSC. Rare earth elements behavior in Peruíbe black mud. In: *International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2015, Sao Paulo, Brazil, October 4-9, Associacaõ Brasileira de Energia Nuclear-ABEN, 2015*. ISBN: 978-85-99141-06-9.

Recibido: 11 de mayo de 2020

Aprobado: 23 de junio de 2020

Conflictos de interés. No existen conflictos de interés.

Contribución de autoría

1. Conceptualización: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas
2. Curación de datos: D. Blanco Padilla, O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas
3. Análisis formal: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, N. Martínez Villegas, J.J. Barrios Cossío, A. Pérez Gramatges, C. Díaz López.
4. Adquisición de fondos: M. Suárez Muñoz, N. Martínez Villegas, O. Díaz Rizo,
5. Investigación: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas, C.M. Melián Rodríguez, C. Díaz López, A. Gelen Rudnikas, R. Hernández Díaz, A. Pérez Gramatges, J.J. Barrios Cossío, K. D'Alessandro Rodríguez.
6. Metodología: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas, C. Díaz López, A. Pérez Gramatges, J.R. Fagundo Castillo
7. Administración del proyecto: M. Suárez Muñoz, N. Martínez Villegas, O. Díaz Rizo,

8. Recursos: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, N. Martínez Villegas
9. Software: J.J. Barrios Cossío, M. Suárez Muñoz, N. Martínez Villegas, O. Díaz Rizo, P. González Hernández.
10. Supervisión: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, J.R. Fagundo Castillo, N. Martínez Villegas.
11. Validación: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas, A. Pérez Gramatges, C. Díaz López.
12. Visualización: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas, A. Pérez Gramatges, C. Díaz López.
13. Redacción - borrador original: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz.
14. Redacción - revisión del manuscrito final: O. Díaz Rizo, M. Suárez Muñoz, P. González Hernández, N. Martínez Villegas, A. Pérez Gramatges, C. Díaz López.

