

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS, BIOQUÍMICAS Y BIOTECNOLÓGICAS

PROGRAMA PROFESIONAL DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA



“EVALUACIÓN Y DETERMINACION DE LOS CONTAMINANTES NATURALES HIERRO, ÁCIDO SULFÚRICO Y ARSÉNICO DEL RIO COLINE- TAMBO” AREQUIPA -2013

Tesis presentada por la Bachiller:

**MARÍA MAGDALENA QUISPE
VELAVELA**

Para optar el Título Profesional de
QUÍMICO FARMACÉUTICO

Asesor:

Dr. Gonzalo Dávila del Carpio

AREQUIPA – PERÚ

2013

AGRADECIMIENTOS

Dr. Gonzalo Dávila, gran persona y asesor.

Muchas gracias por todo su apoyo en nuestra
formación profesional.

Doctores del Programa Profesional de Farmacia
y Bioquímica

Por sus enseñanzas y consejos que nos sirvieron
en toda nuestra formación profesional.

Dr. Jaime Cárdenas; Dr. César Cáceres y Dra.

Jesús Zambrano

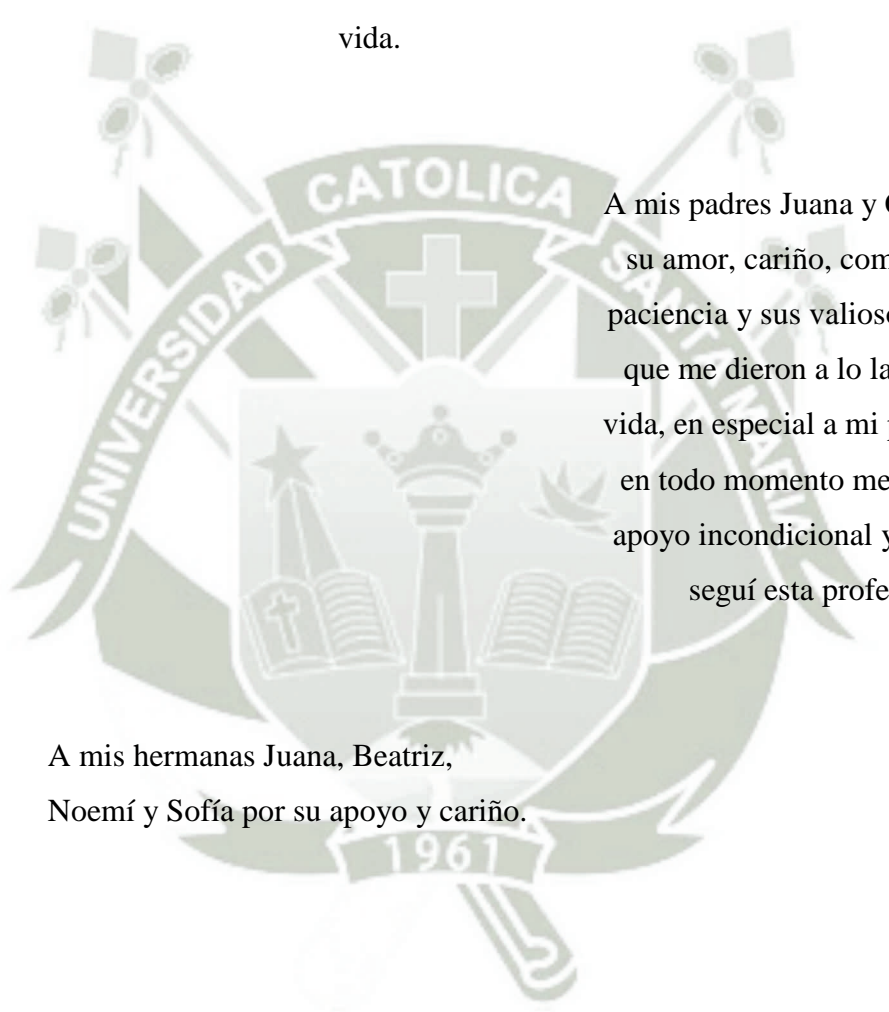
Mi especial agradecimiento por sus consejos
que me sirvieron para culminar este trabajo.

Al Ing. Ernesto Carrera mi
eterno agradecimiento por su
apoyo incondicional.

María Magdalena.

DEDICATORIA

A Dios padre Todopoderoso por quien todo es posible, al Divino Niño y a la Virgen María por estar siempre presente en todos los momentos, en mis decisiones y en los retos de mi vida.



A mis padres Juana y Cecilio por su amor, cariño, comprensión, paciencia y sus valiosos consejos que me dieron a lo largo de mi vida, en especial a mi padre quien en todo momento me brindo su apoyo incondicional y por quien seguí esta profesión.

A mis hermanas Juana, Beatriz, Noemí y Sofía por su apoyo y cariño.

María Magdalena

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	7
HIPÓTESIS	8
CAPITULO I	9
MARCO TEORICO	9
1.1. RÍO COLINE.	10
1.1.1. Ubicación.	10
1.1.2. Descripción del cauce del rio Coline.	12
1.2. CONTAMINACIÓN NATURAL DE LAS AGUAS.	14
1.2.1. Arsénico.	14
1.2.1.1. Fuentes naturales.	14
1.2.1.2. Fuentes antropogénicas.	15
1.2.1.3. Características.	16
1.2.1.4. Toxicidad en plantas y animales.	16
1.2.2. Hierro.	18
1.2.2.1. Fuentes naturales.	18
1.2.2.2. Fuentes antropogénicas.	19
1.2.2.3. Características.	19
1.2.2.4. Toxicidad en plantas y animales.	20
1.2.3. Ácido sulfhídrico.	21
1.2.3.1. Fuentes naturales.	21
1.2.3.2. Fuentes antropogénicas.	22
1.2.3.3. Características.	23
1.2.3.4. Toxicidad en plantas y animales.	23
1.3. MARCO LEGAL PARA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA	24

1.3.1. Los estándares nacionales de calidad ambiental para agua (ECA) D.S N° 002-2008-MINAM.	24
1.3.2. Concentraciones establecidas para arsénico por otros países de la Región o guías internacionales.	28
1.3.2.1. Análisis o sustento de propuesta nacional.	29
1.3.3. Concentraciones establecidas para hierro por otros países de la Región o guías internacionales.	29
1.3.3.1. Análisis o sustento de propuesta nacional.	30
1.3.4. Concentraciones establecidas para sulfuros por otros países de la Región o guías internacionales.	31
1.3.4.1. Análisis o sustento de propuesta nacional.	31
1.4. TOXICOCINETICA.	31
1.4.1. Arsénico.	31
1.4.2. Hierro.	35
1.4.3. Acido sulfhídrico.	37
1.5. TOXICIDAD EN EL SER HUMANO.	38
1.5.1. Arsénico.	38
1.5.1.1. Intoxicación aguda.	42
1.5.1.2. Intoxicación crónica.	43
1.5.1.3. Tratamiento de intoxicaciones.	43
1.5.2. Hierro.	44
1.5.2.1. Tratamiento de intoxicaciones.	45
1.5.3. Ácido sulfhídrico.	46
1.5.3.1. Tratamiento de las intoxicaciones.	47
1.6. CALIDAD DEL AGUA.	48
1.6.1. Calidad de agua para diferentes usos.	48
1.6.2. Clasificación de las aguas de acuerdo a sus usos.	48
1.6.2.1. Antecedentes.	49
CAPITULO II	51
MATERIALES Y MÉTODOS.	51

2.1. LUGAR DE INVESTIGACIÓN.	52
2.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.	52
2.2.1. Muestra.	52
2.2.2. Material de laboratorio.	52
2.2.3. Reactivos.	53
2.3. CALIDAD DEL AGUA.	54
2.3.1. Toma de muestra.	54
2.4. MEDICION DE PARAMETROS IN SITU.	56
2.4.1. pH.	56
2.4.2. Determinación de sulfuro de hidrógeno por método colorimétrico.	59
2.5. PARAMETROS FISICOQUÍMICOS.	61
2.5.1. Sólidos totales disueltos.	61
2.5.2. Alcalinidad.	63
2.5.3. Dureza total.	66
2.5.4. Cloruros.	68
2.6. MÉTODOS INSTRUMENTALES.	70
2.6.1. Determinación de arsénico por Espectrofotometría de Absorción Atómica.	70
2.6.2. Determinación de hierro por el método Espectrofotométrico de fenantrolina.	74
CAPITULO III	78
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	78
3.1. RECOLECCION DE LA MUESTRA.	79
3.2. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS DE LAS AGUAS DEL RÍO COLINE.	80
4. CONCLUSIONES.	100
5. SUGERENCIAS.	101
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	102
7. ANEXOS.	106
ANEXO N°1	107

PREPARACION DE REACTIVOS.	107
ANEXO N°2	113
PUNTOS DE MUESTREO.	113





RESUMEN

El presente estudio se ha realizado para evaluar y determinar los contaminantes naturales, **hierro, ácido sulfhídrico y arsénico** en las aguas del río Coline, los cuales también pueden entrar en la cadena alimentaria humana a través de plantas y animales causando problemas en la salud de las personas en el poblado de **Coalaque** y otros que se desarrollan en las riveras.

No es motivo de ésta investigación identificar el estado molecular o iónico del arsénico y hierro, sino la cuantificación total de estos contaminantes en el río Coline.

En la identificación de estas sustancias se han utilizado diferentes técnicas analíticas, entre las cuales se encuentran los métodos de análisis normalizados internacionalmente y compendiados en el libro de la American Water and Wastewater Society (AWWA) a través de métodos y técnicas estándar internacionales Methods for the Examination of Water and Wastewater-21st Edition (APHA-AWWA.WEF) y, métodos estandarizados según Hach, los mismos que dan sustento a la calidad de las técnicas utilizadas en el desarrollo del presente trabajo y permitieron detectar la presencia de contaminantes en las aguas del río Coline.

Los análisis fisicoquímicos muestran concentraciones elevadas de dureza con tendencia incrustante en tiempo de estiaje y corrosivas en temporada de lluvia, lo mismo sucede con los sólidos disueltos totales, la alcalinidad, cloruros, que a pesar de tener altas concentraciones en estiaje estas se reducen al mínimo en lluvia por aumento del caudal; esto muestra la calidad de agua que se ve alterada por la permanente disolución y abrasión de sales a lo largo del río.

Los resultados también demuestra que existen niveles de contaminación porcentual de hierro en un 26.32% en tiempo de estiaje y 10.53% en lluvia superando los ECA (Estándares de Calidad Ambiental para Aguas) no así los LMP (Límites Máximos Permisibles). En el caso del arsénico en estiaje superan los ECA en un 100% y en lluvia 63.16%, finalmente ácido sulfhídrico 100% en estiaje y 78.95% en lluvia valores que se encuentran por encima de los LMP y los ECA lo que evidencia claramente el problema que presenta tanto los cultivos como la ganadería.

Se encuentra en el desarrollo del trabajo que sí existe contaminación natural en las aguas del río Coline que corresponde a los deshielos en las zonas altas de la región Moquegua esto es debido al tipo de terreno y por la presencia de aguas termales.

ABSTRACT

The present study has been done to evaluate and determine the natural contaminants, iron, hydrogen sulfide and arsenic in the waters of the Coline river , which can also enter the human food chain through plants and animals causing problems in the health of the people in the village of Coalaque and others that are developed on the levees.

It is not the purpose of this research identified the molecular or ionic state of arsenic and iron, but the total quantification of these pollutants into the Coline river.

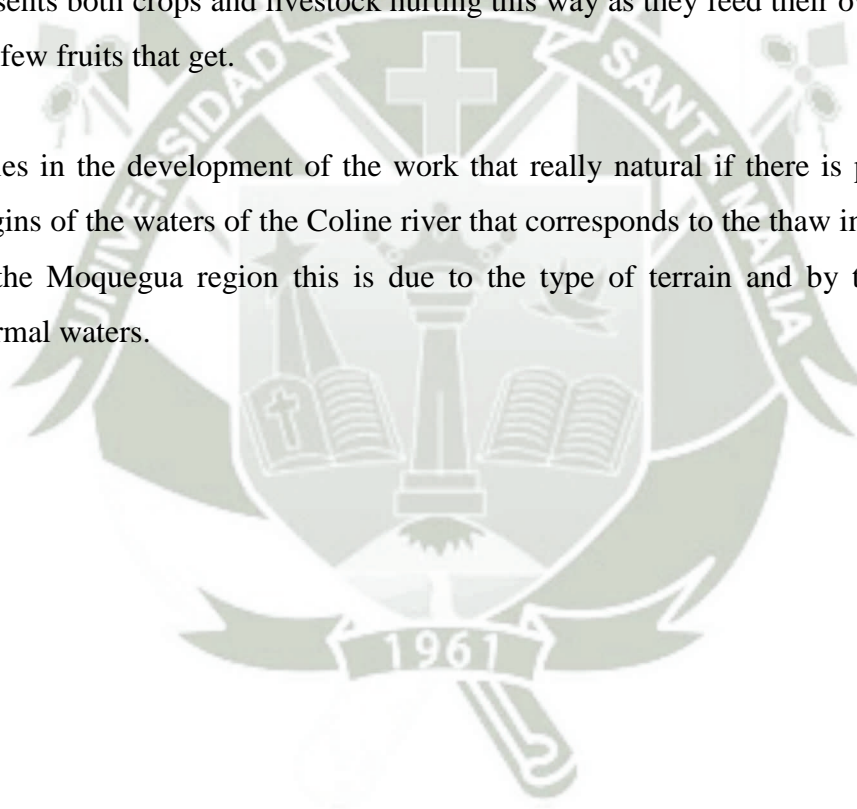
The identification of these substances have been used different analytical techniques, including methods of analysis internationally standardized and compiled in the book of the American Water and Wastewater Society (AWWA) through methods and techniques international standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st Edition (APHA-AWWA.WEF) and methods standardized according to Hach, those who give sustenance to the quality of the techniques used in the development of this work and allowed the presence of pollutants in the waters of the Coline river.

The physiochemical analysis show high concentrations of hardness with incrustated trend in time refilling and corrosive in rainy season, the same thing happens with the

total dissolved solids, alkalinity, chlorides, who in spite of having high concentrations in dry season these are minimized by rain by increase in the flow; this shows the quality of water that is disrupted by the permanent dissolution of salts and abrasion along the river.

The results of the analysis shows that there are levels of iron percentage contamination in a 26.32% in time of drought and 10.53% in rainy weather beyond ECA (Environmental Quality Standards for Water) but not the LMP (Maximum Permissible Limits). In the case of arsenic in dry seasons exceed 100% and in rain 63.16% ECA, finally hydrogen sulfide 100% in dry seasons and 78.95% in rain values that are above the LMP and ECA which shows clearly the problem which presents both crops and livestock hurting this way as they feed their own animals and the few fruits that get.

It lies in the development of the work that really natural if there is pollution in the origins of the waters of the Coline river that corresponds to the thaw in the high zones of the Moquegua region this is due to the type of terrain and by the presence of thermal waters.



INTRODUCCIÓN

Con el incremento de la población y el surgimiento de la actividad industrial la contaminación del agua de ríos, lagos e incluso aguas subterráneas aumenta constantemente. La contaminación causada por los efluentes domésticos e industriales, la deforestación y las prácticas del uso del suelo, está reduciendo notablemente la disponibilidad de agua utilizable.

Sin embargo existe una contaminación natural de las aguas al discurrir estas por su cauce y en el presente el agua del río Colina discurre por terrenos de formación mineral ricos en compuestos de hierro y, existen zonas donde hay manantiales de aguas de origen volcánico con alto contenido en hierro, ácido sulfhídrico, arsénico que aportan contaminantes en forma natural. Adicionalmente hay una contaminación del agua natural originada por restos de animales, vegetales, por minerales y sustancias gaseosas que se disuelven cuando los cuerpos de agua atraviesan diferentes terrenos, pero esta no podemos acusar a la naturaleza de seguir su ciclo natural.

La exposición, ingesta, inhalación de elementos como hierro, arsénico, ácido sulfhídrico son causa de diferentes males en el ser humano y todo ser viviente. A fin de eliminar o minimizar este problema de contaminantes en aguas de consumo, diversas instituciones responsables de salud y ambiente de diferentes países revisan continuamente sus valores de arsénico en agua para consumo humano. A nivel de nuestro país la institución responsable es la Dirección General de Salud y Ambiente (DIGESA). Por tal motivo se estableció la Norma Técnica Peruana 214.003.87 de INDECOPI, que establece un límite máximo permisible de elementos contaminantes.

En las Guías de Calidad para Agua Potable (1984, 1993 y 2004), donde la Organización Mundial de Salud (OMS) publicó datos revisados como el foro de Evaluación de Riesgo de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) en 1986 sobre una evaluación de riesgo a cáncer de piel en Taiwán que llevaron a reducir progresivamente la concentración arsénico en agua de $50\mu\text{g/L}$ a un valor provisional de $10\mu\text{g/L}$.

El hierro es más común. No son peligrosos para la salud en las cantidades comúnmente encontradas en las aguas naturales, el hierro puede darle al agua un sabor, olor y color indeseable; el hierro causa manchas rojizos-café en la ropa, porcelana, platos, utensilios, vasos, lavaplatos, accesorios de plomería y concreto. El agua contaminada con hierro usualmente contiene bacterias de hierro, estas bacterias se alimentan de los minerales que hay en el agua.

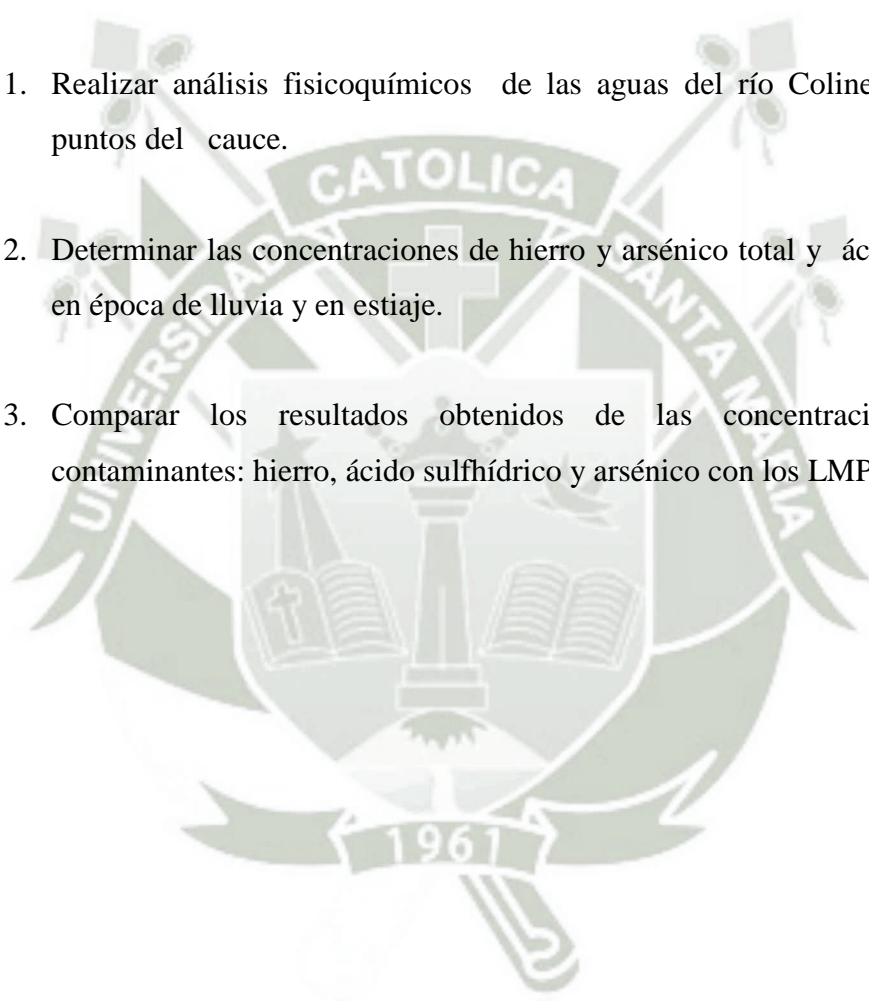
El ácido sulfhídrico con su típico olor a huevos podridos en concentración alta y a moho o pantano en concentraciones bajas es suficientemente conocido. Se suele detectar en aguas poco oxigenadas y en aguas profundas de lagos también en aguas termales. La presencia de sulfuros en aguas indica acción bacteriológica anaerobia, (contaminación por aguas negras), indicando que las aguas están contaminadas por efluentes industriales, domésticos, etc.

Establecido el valor significativo de algunos contaminantes en las aguas y su efecto en la vida se ha establecido análisis de las aguas en el río Colina para determinar su influencia en las actividades de las poblaciones que se alimentan con este recurso fundamental y la forma como mitigar el efecto negativo que pudiesen originar. Es motivo sustantivo en el desarrollo de la presente encontrar los contaminantes y los puntos donde se produce este efecto.

Se tiene conocimiento empírico de años atrás y se habla de generación en generación que la calidad del agua es la causante de todos sus males por encontrarse el origen de las mismas en vertientes de origen volcánico y que estas tienen compuestos de azufre, arsénico y otros que son los causantes de ellos.

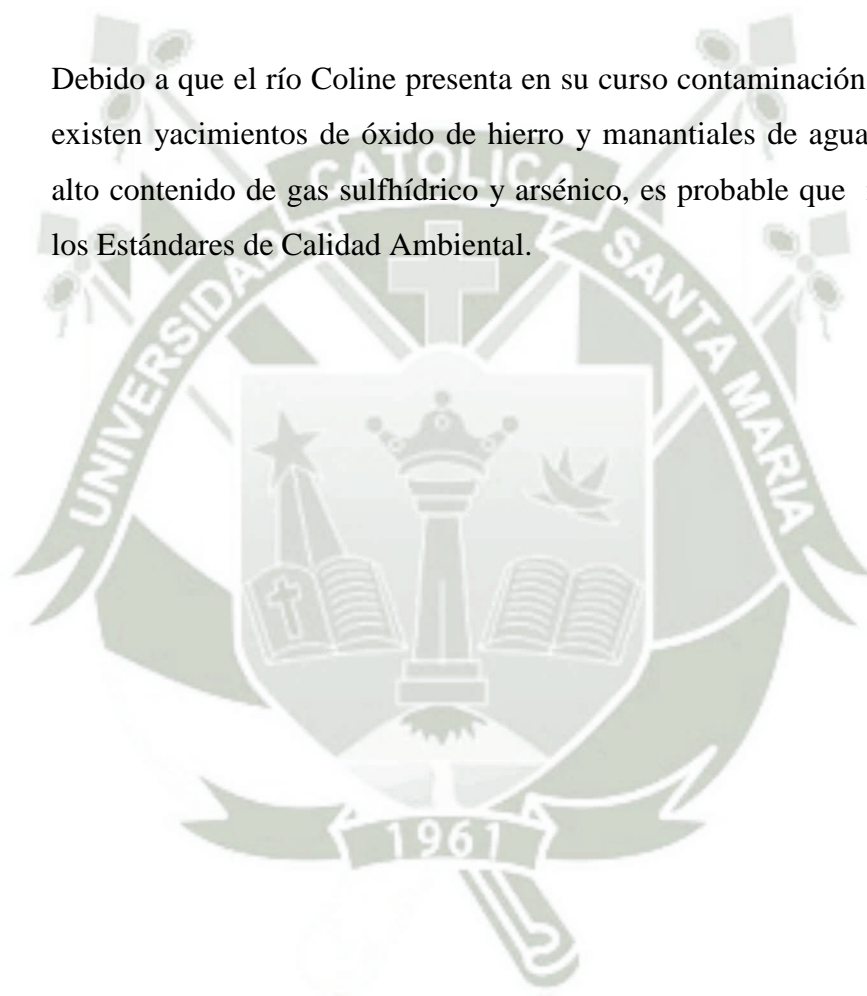
OBJETIVOS

1. Realizar análisis fisicoquímicos de las aguas del río Coline en diferentes puntos del cauce.
2. Determinar las concentraciones de hierro y arsénico total y ácido sulfhídrico en época de lluvia y en estiaje.
3. Comparar los resultados obtenidos de las concentraciones de los contaminantes: hierro, ácido sulfhídrico y arsénico con los LMP y ECA.



HIPÓTESIS

Debido a que el río Colina presenta en su curso contaminación natural ya que existen yacimientos de óxido de hierro y manantiales de aguas termales con alto contenido de gas sulfhídrico y arsénico, es probable que no cumpla con los Estándares de Calidad Ambiental.





1.1. RÍO COLINE

1.1.1. UBICACIÓN

El río Coline inicia su cauce en los deshielos de la zona alta de la provincia de Sánchez Cerro de la Región Moquegua jurisdicción del distrito de Coalaque. La topografía de la Región después de los 400 metros de altitud se torna accidentada, la zona andina comprende áreas de la cordillera occidental y la alta meseta andina, es zona volcánica con alturas superiores a los 5,000 m.s.n.m. algunos volcanes son el Ubinas, Huaynaputina y Ticsani. Las coordenadas son Latitud sur: **-16.55** Longitud oeste: **-71.0167**.



Figura 1. Mapa satelital de la Región Moquegua- Río Coline .

Fuente: Google Maps.



Figura 2. Imagen satelital de los ríos muestreados en la Región Moquegua
Fuente: Google Maps.



Figura 3. Coalaque.



Figura 4. Omate.



Figura 5. Puquina.



Figura 6. Cauce del río Colina.

1.1.2. DESCRIPCION DEL CAUCE DEL RÍO COLINE.

Producto de los deshielos en la zona alto-andina de la región Moquegua se inicia el cauce del río Coline, que en la temporada de lluvias incrementa su caudal y se suman estas al origen permanente.

El cauce discurre por quebradas de los cerros en la zona posterior del volcán PICHU PICHU: la zona la describo como de alto riesgo por existir permanente deslizamiento natural de algunos cerros que no tienen una morfología estable sino la de un montón de tierra y rocas con estructura deleznable, figura 7.



Figura 7. Cerros deleznales.



Figura 8. Cerros con hematita.

Paso de las aguas por quebrada de cerros con alto contenido de hematita, (óxidos férricos con bajo contenido de agua de hidratación) figura 8; paso por zonas donde se aprecia importante existencia de formaciones de óxidos de hierro en las laderas de cerros en la forma de hidratos de hidróxido férrico de reciente y constante formación; en los bordes del curso de las aguas se observa formación de hidróxido de hierro mucilaginoso de color naranja amarillento claro por corresponder a los hidratos de los hidróxidos de hierro, a partir de la zona de la vertiente de manantiales y son de naturaleza muy esponjosa y de fácil desprendimiento y concurre simultáneamente la presencia de deshielos de las capas de agua congeladas por las temperaturas de la zona, (-10°C a -20°C).

En el fondo del cauce del río existen brotes o manantiales de aguas calientes y malolientes con característico olor a ácido sulfhídrico. En tempranas horas de la mañana es materialmente imposible bajar al cauce del río en la zona de los manantiales por tener una gran concentración de gas sulfhídrico debido a la presencia de una hondonada donde no existe mayor movimiento de aire y en la noche la acumulación se hace mayor al bajar la temperatura y ser gases de mayor peso molecular del aire y por tanto mayor densidad (se encuentran en el lugar cercano a los manantiales huesos de animales muertos por efecto del gas).

La observación directa del cauce del río nos da un gran alcance para el desarrollo del presente trabajo dado que se observan contaminantes que normalmente producen deterioro del desarrollo en los seres vivos y ha de demostrarse fehacientemente mediante análisis químico su existencia y evaluar su concentración para determinar su efecto con respecto al desarrollo de la vida y los problemas aleatorios que se puedan derivar. El conocimiento químico de los contaminantes en las aguas del río Coline que al ser de origen natural se cree no poder tener solución al mismo y es la causa por la cual no se enfrenta el problema por creer que la naturaleza debe mantenerse intacta ya que cualquier cambio puede dar origen a otros de mayor efecto negativo; en esta etapa analítica se añadirá los complementos que resulten del análisis de la calidad del agua del río Coline en diferentes puntos de su cauce.

El objetivo de este trabajo es determinar las sustancias que puedan estar ocasionando contaminación en el río Coline, el origen de las mismas y la forma como se encuentran en la naturaleza al observar que no interviene la mano del hombre por no existir explotaciones mineras u otras actividades del ser humano que altere el hábitat y que sean las que estén produciendo contaminación.

1.2. CONTAMINACIÓN NATURAL DE LAS AGUAS

1.2.1. ARSÉNICO

1.2.1.1. FUENTES NATURALES

Estos minerales son de origen hidrotermal y los más propagados portadores de arsénico en los distintos tipos de yacimientos hidrotermales de cobre; lo más frecuente es que guarden relación con la calcopirita y en menor proporción con la pirita y la galena.¹ En el proceso de oxidación en la zona de meteorización (superficie), se descompone con relativa rapidez. El arsénico está ampliamente distribuido en la corteza terrestre, sus formas más comunes son los sulfuros de arsénico en sus diferentes formaciones mineralógicas solas o mezcladas con la de otros elementos.²

Los minerales de arsénico más importantes son: arsenopirita (FeAsS), lollingita (FeAs_2), cobaltita (CoAsS), domeikita (Cu_3As), niquelina (NiAs), escuterudita (Co,Ni,FeAs_3), rejalgar (As_4S_4), oropimente (As_2S_3) y allemontita (AsSb), todos ellos de origen geológico, es decir, se formaron en el tiempo geológico. La acción de las aguas y su contenido ácido produce un efecto lixiviante de los minerales ayudado por las altas temperaturas y la presión del manto terráqueo extraen elementos en solución acuosa que en condiciones normales no se producirían.³

También se encuentra el arsénico en minerales de origen secundario, formados por la alteración en la superficie de otros minerales preexistentes. Así se originan, por ejemplo, la annabergita ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), la eritrina ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y la mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) entre otros (GALAN E., 1979; DUD'A R., 1989).

Según mis observaciones no ha de dejarse de lado la influencia de las cenizas volcánicas que permanentemente se forman por la actividad volcánica de la zona y otras que de apariencia no cercana tienen notable influencia (caso de las cenizas del

volcán Sabancaya) y son de efecto inmediato en las plantas y animales que se encuentran en el radio de influencia de las mismas.

- **ARSÉNICO: REACCIONES DE FORMACIÓN**

La existencia de minerales de arsénico como el rejalgar, el oropimente, etc., por efecto del agua ácida la temperatura elevada hace posible la lixiviación de los minerales con formación de compuestos solubles de arsénico y de ácido sulfhídrico según las siguientes reacciones:



El arsénico en las aguas normalmente se encuentra al estado de compuestos arseniosos y por reacciones de hidrólisis se mantienen al estado coloidal formando compuestos de arsénico (III) como As_2O_3 coloidal. En las partículas coloidales se ha de considerar la carga del coloide con el objeto de formar otra de sentido contrario que posibilite la precipitación del coloide que compromete la calidad del agua.

La eliminación de compuestos de arsénico se hace a través del tratamiento coloidal de las aguas y considerando que este se encuentra como coloide negativo se utilizará un coloide positivo (normalmente sales férricas) que neutralice al anterior y logre la precipitación; el término eliminación se ha de entender como disminuir el contenido de estos compuestos a límites no dañinos a la salud humana.

1.2.1.2. FUENTES ANTROPOGÉNICAS.

El arsénico es usado comercial e industrialmente en la elaboración de diferentes productos, tales como aditivos para preservar madera, alimentos, en veterinaria y medicina,¹ productos farmacéuticos (solución de Fowler, 1% KAsO_2) (Mandal y Suzuki, 2002; Bissen y Frimmel, 2003), a mayores concentraciones también es

utilizado para la elaboración de plaguicidas,⁴ el arsénico es usado comercialmente e industrialmente como un agente en la manufactura de transistores, láser y semiconductores, como también en la fabricación de vidrio, pigmentos, textiles, papeles, adhesivos de metal, municiones, procesos de bronceado, plaguicidas.

El arsénico llega al agua a través de la disolución de minerales, desde efluentes industriales y muy rara vez por causas naturales vía deposición atmosférica aunque en concentraciones muy bajas; también se encuentra en ciertos insecticidas y herbicidas. En aguas superficiales bien oxigenadas, el arsénico (V) es generalmente la especie más común; bajo condiciones de reducción tales como las que se presentan en sedimentos de lagos profundos o aguas subterráneas, la forma más predominante es el arsénico (III).⁴ Un incremento del pH puede incrementar la concentración de arsénico disuelto en el agua.⁶

1.2.1.3. CARACTERÍSTICAS.

El arsénico es un metaloide de color gris plateado, brillante, quebradizo y amorfo, de olor alíaceo, que en contacto con el aire húmedo se oxida fácilmente formando trióxido de arsénico o anhídrido arsenioso o arsénico blanco.⁵ Se obtiene habitualmente en forma de trióxido de arsénico, como producto secundario en la industria del cobre, plomo, cinc, estaño y oro, ya que se encuentra como impureza de muchos metales.⁶

1.2.1.4. TOXICIDAD EN PLANTAS Y ANIMALES

Debido a su toxicidad, los compuestos de arsénico son importantes contaminadores de cultivos, aunque es absorbida por las plantas en concentraciones menores a la de sus suelos (O'Neill 1990), la captación de arsénico es mayor en las raíces, que las semillas y los frutos; en algunos casos, niveles de arsénico tan bajos como 0.7mg/L pueden reducir el rendimiento de los cultivos en un 50% (Peterson 1980); para el ganado, la ingestión de arsénico directa del suelo corresponde a un 60-75% de la

exposición total al arsénico (O'Neill 1990); las plantas absorben arsénico fácilmente, de allí que se encuentran en los alimentos.⁷

Las concentraciones de arsénico inorgánico que está presente en las aguas superficiales aumentan las posibilidades de alterar el material genético de las plantas y animales acuáticos.⁷ Esto es mayormente causado por la acumulación de arsénico en los organismos de las aguas dulces consumidores de plantas, las aves comen peces que contienen importantes cantidades de arsénico y morirán como resultado del envenenamiento por arsénico como consecuencia de la descomposición de los peces en sus cuerpos.⁸

Por si este problema no fuera suficiente, el arsénico podría estar ya acumulándose en los campos de cultivo, ya que gran parte de las cosechas del país se riegan con agua contaminada, desconociéndose el impacto que podría tener este hecho en la cadena alimenticia. De los estudios realizados se desprende que los niveles de arsénico presente en los granos de distintas variedades de arroz de Bangladesh (alimento básico más importante de Asia, y que corresponde el 70% de las calorías consumidas) alcanzaron 1.8mg/L, en comparación con niveles de apenas 0.05mg/L en Europa y EE.UU.⁹

Aún en concentraciones pequeñas puede acumularse en el organismo y producir intoxicación crónica; sus síntomas son animales deprimidos, sin apetito, débiles y torpes, con temblores, convulsiones, diarreas y gastroenteritis hemorrágica. Produce problemas de constipación crónica, aunque pequeñas concentraciones le confieren al agua sabor desagradable lo que limita el consumo por parte de los animales, los más susceptibles son los más jóvenes.⁹

La máxima concentración soportable por el vacuno, según distintos autores se estima de 0.15mg/L a 0.30mg/L, pero aún con estas concentraciones se pueden producir intoxicaciones crónicas.¹ Ante esta grave situación, son muchas las soluciones que se plantean a este problema, la primera de ellas, el cese del consumo de agua contaminada tanto para beber como para riego. Sin embargo, la precaria situación en

la que se encuentra el país no hace muy factible esta opción como forma de evitar la sobreexposición al arsénico.¹⁰

1.2.2. HIERRO

1.2.2.1. FUENTES NATURALES

El hierro es un metal extraordinariamente común y se encuentra en grandes cantidades en suelos y rocas, normalmente en forma insoluble y como compuestos oxidados (hermatita, limonita, magnetita, etc). Sin embargo, debido a un número de complejas reacciones que suceden de forma natural en el suelo, se pueden formar compuestos solubles de hierro que pueden contaminar las aguas que atraviesen el depósito. Por lo tanto el exceso de hierro es un fenómeno común del las aguas subterráneas, especialmente aquellas encontradas de aguas subterráneas ácidas.¹¹

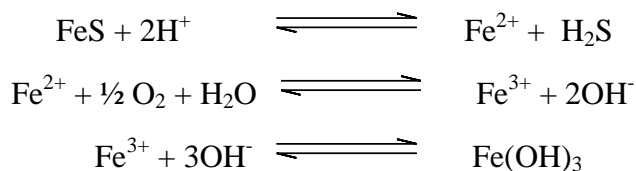
Es un catión muy importante desde el punto de vista de contaminación, aparece en dos formas: ión ferroso, Fe^{++} , o más oxidado como ión férrico, Fe^{+++} . La estabilidad y presencia en una forma u otra depende del pH, condiciones oxidantes o reductoras, composición de la solución, etc., afecta a la potabilidad de las aguas y es un inconveniente en los procesos industriales por provocar incrustaciones por óxidos.¹²

Por todo lo anterior, las aguas subterráneas sólo contienen el ión ferroso disuelto, que suele aparecer con contenidos entre 0 y 10mg/L, pero al oxigenar el agua se forma el ión férrico y al hidrolizarse se convierte en hidróxido férrico que es el que da color amarillo intenso y turbio a las aguas.¹²

- **HIERRO: REACCIONES DE FORMACIÓN**

Las capas subterráneas en la formación volcánica son ricas en minerales de hierro principalmente como compuestos de azufre formando sulfuros simples, piritas de hierro, calcopirita, etc., estos se lixivian en medio ácido incrementada por la presión de las capas de la corteza terrestre formando sales solubles de hierro al estado

divalente que por oxidación al medio ambiente externo (aire) se convierten en compuestos férricos según las siguientes reacciones representativas:



El medio ácido se produce de la materia orgánica convertida en gas carbónico al igual que la formación de gases sulfurosos derivados de la oxidación del azufre o sulfuros.

El conjunto de estas reacciones generales explican la formación de derivado de hierro al estado soluble y la generación simultánea de ácido sulfhídrico; la generación de aguas incoloras (existencia de sustancias ferrosas) que se convierten en férricas y simultáneamente se convierten en hidróxidos de hierro (III) que se hidratan formando depósitos de color amarillo-naranja que se observan en los bordes del río.

1.2.2.2. FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Las principales industrias contaminantes son las fábricas de hierro y acero, que emiten metales asociados a las menas de Fe y Ni; fabricación de imanes, abrasivos, las industrias de productos químicos, preparados farmacológicos, en forma aislada o como polivitamínicos, pigmentos y tintes (tintas, papel para heliográficas, pulidores), el curtido de pieles, etc.

1.2.2.3. CARACTERÍSTICAS

Es un elemento metálico, magnético, maleable y de color blanco plateado. Tiene de número atómico 26 y es uno de los elementos de transición del sistema periódico, el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Los cuatro isótopos estables, que se encuentran en la naturaleza, tienen las masas 54, 56, 57 y 58. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La

pirita, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente; el hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina de la sangre.¹³

1.2.2.4. TOXICIDAD EN PLANTAS Y ANIMALES

El hierro es un elemento esencial para los cultivos, las plantas no pueden realizar su ciclo vital en ausencia de este elemento, ya que está involucrado en el metabolismo de la planta de una manera específica; en la síntesis de clorofilas, y de un buen número de sistemas enzimáticos importantes para el metabolismo de las plantas; su deficiencia se denomina clorosis férrica y se caracteriza, de forma visual, por un amarillamiento intervenal de las hojas jóvenes. Como consecuencia de la clorosis férrica, las plantas no se desarrollan, teniendo menor vigor y una menor producción.

La clorosis es consecuencia del efecto que distintos factores, tienen sobre la absorción y distribución de hierro por las plantas y que es debido a la suma de varios procesos. Estos procesos, se dan a una velocidad suficiente como para suplir las necesidades férricas de la planta y son:

- Solubilización de los oxihidróxidos de hierro de los suelos, por lo general muy insolubles, tanto más cuanto más elevado es el pH del suelo.¹⁴
- Transporte de Fe soluble hacia las raíces. Este transporte viene ralentizado por las bajas concentraciones de Fe y por las retenciones que este elemento sufre sobre distintos materiales edáficos. La presencia de transportadores complejantes es muy beneficiosa.
- Absorción de hierro por las raíces jóvenes de las plantas, este proceso está muy influenciado por el pH, el bicarbonato y presencia de caliza del suelo. De manera general las plantas son capaces de reducir el Fe (III) en la superficie de la raíz y formar Fe (II) que es la especie química que las plantas pueden tomar.¹⁴

El hierro es encontrado en carne, productos integrales, patatas y vegetales. El cuerpo humano absorbe hierro de animales más rápido que el hierro de las plantas; el hierro

es una parte esencial de la hemoglobina de la sangre que transporta el oxígeno a través de nuestro cuerpo.

Niveles por sobre 0.1mg/L han sido reportados como causal de carne roja en terneras; niveles de hierro excediendo los 0.3mg/L pueden manchar las ropas, también los materiales ferruginosos, minerales de hierro en forma de sulfuros propician el desarrollo de bacterias férricas ocasionando severos problemas en los sistemas de distribución de agua. Niveles sobre 0.3mg/L pueden también causar una reducción en la ingesta de agua y en la producción lechera en ganado vacuno; tan poco como 0.1mg/L puede causar un sabor a óxido en la leche, en cantidades excesivas reducen el crecimiento y provocan acumulaciones indeseables en los tejidos y son origen de crecimiento de coágulos por reacciones peptizantes.¹⁴

1.2.3. SULFUROS

1.2.3.1. FUENTES NATURALES

Los conglomerados sulfurados con concentraciones de minerales de azufre dan origen a fuentes hidrotermales o manantiales activos de alta temperatura (350°C) a profundidades variables entre 1.200 y 3.000m bajo el nivel del mar con formación de gases sulfhídricos y que son fuente de energía y propician el crecimiento microbiano.

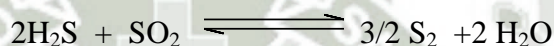
El paso de agua caliente por formaciones mineralógicas origina formación de gas sulfhídrico en muchos casos con precipitación de azufre elemental producto de la oxidación por gases sulfurados.

En las aguas negras (malolientes), aguas de industria química, papelera, refinerías de petróleo, etc., producto de la descomposición proteica con contenido en aminoácidos sulfurados se produce compuestos sulfhídricos. La concentración de sulfuros da una idea del grado de limpieza. El H₂S puede encontrarse en la naturaleza producida a partir de la descomposición de materia orgánica, en las bolsas de gas natural, gases volcánicos.

- **ÁCIDO SULFÚRICO: REACCIONES DE FORMACIÓN**

En un viaje de estudio a la zona de formación del río Coline se encuentra la existencia de cadáveres de animales e indica la presencia en el ambiente de una sustancia tóxica la cual detectamos como ácido sulfúrico el cual es un veneno potente y hemos sido testigos presenciales del alto contenido de este que imposibilita el ingreso a la zona profunda del cañón del río Coline

Es ejemplo la formación de azufre en el cráter de los volcanes como resultado de la reacción de gas sulfúrico con gases sulfurosos eliminándose en forma natural el efecto tóxico de los dos gases según la siguiente reacción:



El desarrollo de las reacciones que hemos considerado se hacen importantes en la aplicación para el tratamiento de las aguas y para eliminar o minimizar el contenido de los contaminantes en la potabilización del agua. Adicionalmente es importante la reacción del calcio, que debe tenerse en cuenta la de formación de incrustaciones ya que estos son condicionantes en la formación de compuestos coloidales de diferentes formas y la precipitación normal de estos iones con formación de carbonato de calcio como calcita o aragonita (compuestos de igual composición pero diferente cristalización) según la siguiente reacción:



1.2.3.2. FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Las fuentes más frecuentes es la industria petroquímica durante el refinado y búsqueda de gas y petróleo, en minas, fabricas de viscosa y rayón, de papel, en cloacas y fosas sépticas en las que se produce descomposición de materia orgánica rica en azufre, en la fabricación de pegamento y vulcanización de plásticos, en la producción de agua pesada para los reactores nucleares, fabricación de productos

químicos como sulfuros inorgánicos (sulfuros y bisulfuros principalmente), en la industria de colorantes, hules, pesticidas, aditivos para plásticos, peletería y fármacos. También en la síntesis orgánica en la obtención de mercaptanos. En metalurgia se utiliza para separar cobre y níquel.¹⁵

1.2.3.3. CARACTERÍSTICAS

Los sulfuros son minerales constituidos por el enlace entre el azufre y elementos metálicos, tales como el cobre, hierro, plomo, zinc, etc. Los minerales sulfurados de cobre más comunes son calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS) y enargita (Cu_3AsS_4). Un subproducto importante de estos yacimientos es el molibdeno, que está en la forma de molibdenita (MoS_2). El contenido de sulfuros en las rocas sedimentarias es de 130gr/Tm., en las rocas ígneas su contenido alcanza los 580gr/Tm., en las aguas continentales es más abundante que en las oceánicas, donde la concentración es de 800gr/Tm., siendo el cuarto elemento en abundancia en el mar.¹⁶

El ácido sulfhídrico (H_2S) es un ácido inorgánico, un gas que huele a huevos putrefactos, con bases fuertes forma sales, los sulfuros.¹⁷ Cuando los sulfuros solubles se agregan al agua que reaccionan con los iones de hidrógeno a la forma HS^- o al H_2S , la proporción de cada uno depende del pH.

1.2.3.4. TOXICIDAD EN PLANTAS Y ANIMALES

Presenta riesgo de formación de gas sulfhídrico, el que en baja concentración genera olor desagradable y en alta concentración es muy tóxico, el ácido sulfhídrico es extremadamente tóxico para muchos suelos, puede afectar al funcionamiento o crecimiento de las raíces.¹²

Algunos efectos en animales son los relacionados con ambientes deficientes de oxígeno, daños en el sistema respiratorio y efectos en el sistema nervioso central; el sulfuro de hidrógeno es soluble en agua y es tóxico para la vida terrestre. Puede causar cambios en el pH de los sistemas acuáticos. Pone en peligro el agua potable.

A pesar de la alta toxicidad del ácido sulfhídrico en los mamíferos, muchos microorganismos toleran elevados contenidos de este gas, o incluso se alimentan de él. Hay teorías en las que se relaciona la metabolización del ácido sulfhídrico como existe por ejemplo cerca de fuentes volcánicas subacuáticas con el desarrollo de la vida en la Tierra. (Rui Wang, mayo de 2010).

1.3. MARCO LEGAL PARA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA

1.3.1. Los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua (ECA) D.S N° 002-2008-MINAM

Tiene como objetivo establecer el nivel de concentración o el grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el agua, en su condición de cuerpo receptor y componente básico de los ecosistemas acuáticos que no representa riesgos significativos para la salud de las personas ni para el medio ambiente. El ECA clasifica los cuerpos de agua del país respecto a sus usos, ya sean terrestres o marítimos. Para evaluar la calidad de las aguas de los ríos y quebradas situados en el área de influencia del proyecto, se tomará como referencia la Categoría III: Riego de Vegetales y Bebidas de Animales.¹⁸

Decreto Supremo N° 008-2005-PCM, Reglamento de la Ley del Sistema Nacional de Gestión Ambiental.

Capítulo V, Estándares de Calidad Ambiental y Límites Máximos Permisibles.

Artículo 63°.- Estándar de Calidad Ambiental - ECA.- El Estándar de Calidad Ambiental (ECA) es la medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente.

Según el parámetro en particular a que se refiera, la concentración o grado podrá ser expresada en máximos, mínimos o rangos.

El ECA es obligatorio en el diseño de las normas legales y las políticas públicas. El ECA es un referente obligatorio en el diseño y aplicación de todos los instrumentos de gestión ambiental.

No se otorgará el Certificado Ambiental a un proyecto cuando la Evaluación de Impacto Ambiental correspondiente concluyera que la implementación del mismo implicaría el incumplimiento de algún ECA. Los PAMA deberán también considerar los ECA al momento de establecer los compromisos respectivos.

TABLA 1. ECA para aguas categoría III.

PARÁMETRO	EXPRESADO COMO	UNIDAD	ECA
Aceites y grasas	Solubles en hexano	mg/L	0.3
Aluminio	Al	mg/L	5.00
Arsénico	As	mg/L	0.05
Bario	Ba	mg/L	0.7
Boro	B	mg/L	0.5-6
Bicarbonatos	HCO ₃ ⁻	mg/L	370
Cadmio	Cd	mg/L	0.005
Calcio	Ca	mg/L	200
Carbonatos	CO ₃ ²⁻	mg/L	5.00
Cianuro	CN ⁻	mg/L	0.1
Cloruros	Cl ⁻	mg/L	100-700
Cobalto	Co	mg/L	0.05
Cobre	Cu	mg/L	0.2
Coliformes fecales	NMP/100ml	NMP/100ml	1000
Coliformes totales		NMP/100ml	5000
Conductividad		uS/cm	<2000
Cromo (6+)	Cr ⁶⁺	mg/L	0.1
DBO5		mg/L	<15.0
DQO		mg/L	40.0
Fluoruros	F ⁻	mg/L	1.00

Fosfatos	PO_4^{3-}	mg/L	1.0
Hierro	Fe	mg/L	0.3-1.0
Litio	Li	mg/L	2.5
Magnesio	Mg	mg/L	150
Mercurio	Hg	mg/L	0.0001
Níquel	Ni	mg/L	0.2
Nitratos	NO_3^-	mg/L	10.0
Nitritos	NO_2^-	mg/L	0.06
Oxígeno disuelto		mg/L	≥ 4.0
pH			6.5-8.5
Plomo	Pb	mg/L	0.05
Sodio	Na	mg/L	200
TSD		mg/L	450-2000
Sulfatos	SO_4^{2-}	mg/L	300
Sulfuros	S^{2-}	mg/L	0.001-0.05
Zinc	Zn	mg/L	2.0

Fuente: Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM “Estándares de Calidad Ambiental de Aguas” Categoría III.

Artículo 64°.- Límite Máximo Permisible – LMP.- Es la medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a un efluente o a una emisión, que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente.¹⁸

TABLA 2. Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola

Parámetros	Expresado como	Unidad	LMP
Aluminio	Al	mg/L	5.0
Arsénico (total)	As	mg/L	0.1
Bario	Ba	mg/L	1.0
Berilio	Be	mg/L	0.1
Boro (total)	B	mg/L	1.0

Cadmio	Cd	mg/L	0.01
Carbamatos totales	Concentración total de carbamatos	mg/L	0.1
Cianuro (total)	CN ⁻	mg/L	0.2
Cobalto	Co	mg/L	0.05
Cobre	Cu	mg/L	2.0
Cromo hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/L	0.1
Fluor	F	mg/L	1.0
Hierro	Fe	mg/L	5.0
Litio	Li	mg/L	2.5
Materia flotante	Visible		Ausencia
Manganeso	Mn	mg/L	0.2
Molibdeno	Mo	mg/L	0.01
Mercurio (total)	Hg	mg/L	0.001
Níquel	Ni	mg/L	0.2
Organofosforados (totales)	Concentración de organofosforados totales.	mg/L	0.1
Organoclorados (totales)	Concentración de organoclorados totales.	mg/L	0.2
Plata	Ag	mg/L	0.05
Potencial de hidrógeno	pH		6-9
Plomo	Pb	mg/L	0.05
Selenio	Se	mg/L	0.02
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	mg/L	0.05
TSD	mg/L		3000.0
Transparencia de las aguas medidas con el disco secchi.	mínimo 2.0m		
Vanadio	V	mg/L	0.1

Aceites y grasa	Sustancias solubles en hexano	mg/L	1.0
Coliformes Totales	nmp/100mL		1 000
Huevos de parásitos	Huevos por litro		0
Zinc	Zn	mg/L	2.0

Fuente: Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM “Estándares de Calidad Ambiental de Aguas” Categoría III.

1.3.2. CONCENTRACIONES ESTABLECIDAS PARA ARSÉNICO POR OTROS PAISES DE LA REGIÓN O GUIAS INTERNACIONALES

La Guía Canadiense de la Calidad del Agua, establece para las aguas destinadas al riego una concentración de 0.1mg/L para arsénico. La FAO, establece una concentración de 0.1mg/L de arsénico en aguas destinadas al riego. La FAO establece una concentración de 0.2mg/L de arsénico para aguas destinadas a la bebida del ganado.¹⁹

La Ley General de Aguas establece para el arsénico un valor límite de concentración, de 0.2mg/L para aguas destinadas al Riego de Vegetales de Consumo Crudo y Bebida de Animales, correspondiente a la clase III.

La Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua de Ecuador, esta norma establece para el arsénico total un valor de 0.1mg/L como límite máximo permisible de concentración en aguas destinadas al uso agrícola.

La Norma para el Control de la Calidad de los cuerpos de agua de Venezuela, establece para el arsénico un valor de 0.05mg/L de arsénico total como límite o rango máximo en aguas destinadas al abrevadero de animales, en aguas destinadas al riego de hortalizas, legumbres consumidas en crudo, cereales, y cultivos arbóreos.

El manual de Evaluación y Manejo de Sustancias Toxicas en Aguas Superficiales del CEPIS, establece el mismo valor que formula la FAO, para el arsénico.

El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, establece para el arsénico una concentración de 0.05mg/L para aguas destinadas al riego irrestricto.

La Norma Técnica Nacional para Agua, de Honduras, establece una concentración para el arsénico de 0.1mg/L para aguas destinadas al uso agrícola.

La Norma para Prevenir la Contaminación Ambiental de Paraguay, establece para el arsénico una concentración máxima de 0.05mg/L en aguas destinadas al riego de hortalizas o plantas frutícolas u otros cultivos destinados al consumo humano.¹⁹

1.3.2.1. ANALISIS O SUSTENTO DE PROPUESTA NACIONAL

Se establece una concentración para el arsénico de 0.1mg/L, para aguas destinadas al riego tomando como base de investigación lo realizado por la FAO, lo cual es una guía internacional tomada como referencia para establecer los ECA.¹⁹

La investigación realizada por la FAO, concluye en que el nivel tóxico del arsénico varía ampliamente en las plantas, desde 12.0mg/L para el pasto de Sudán hasta menos de 0.05mg/L para el arroz.

Se establece una concentración de arsénico de 0.2mg/L para Aguas destinadas a la Bebida de Animales, este valor lo establece la FAO la cual tiene un amplio margen de seguridad, se basa en concentraciones generalmente encontradas en aguas subterráneas y superficiales aptas para el consumo animal y no representan necesariamente los niveles de tolerancia de los animales.¹⁹

1.3.3. CONCENTRACIONES ESTABLECIDAS PARA HIERRO POR OTROS PAISES DE LA REGIÓN O GUIAS INTERNACIONALES

La Guía Canadiense de la Calidad del Agua, establece como valor al hierro de 5.0mg/L de concentración de Aguas destinadas al Riego. La FAO, establece al hierro un valor de 5.0mg/L de concentración máxima en Aguas destinadas al Riego.²⁰

La Ley General de Aguas establece valor límite de 1.0mg/L al hierro, para Aguas de Riego de Vegetales de Consumo Crudo y Bebida de Animales, correspondiente a la clase III.

La Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua de Ecuador, esta norma establece un valor de concentración de 5.0mg/L al hierro como límite máximo permisible de concentración en aguas destinadas al uso agrícola.

La Norma para el Control de la Calidad de los cuerpos de agua de Venezuela, establece un valor al hierro total de 1.0mg/L como límite máximo de concentración para aguas destinadas al riego de hortalizas, legumbres consumidas en crudo, cereales, y cultivos arbóreos y 5.0mg/L como límite máximo para Aguas destinadas a la Bebida de Animales.

El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, establece un valor al hierro de 0.3mg/L de concentración para Aguas destinadas a Bebida de Animales, riego irrestricto.

La Norma Técnica Nacional para Agua, de Honduras, establece un valor al hierro de 3.0mg/L de hierro para aguas destinadas al uso agrícola.²⁰

1.3.3.1. ANALISIS O SUSTENTO DE PROPUESTA NACIONAL

Se establece el valor de 1.0mg/L al hierro, este valor lo establece la Ley General de Aguas en su clase III, correspondiente a Aguas para Riego de Vegetales de Consumo Crudo y Bebidas de Animales.²⁰

En la investigación que realizó la FAO, para este elemento, señala que no es tóxico en suelos con buena aireación; contribuye a la acidez y a la indisponibilidad del fósforo y del molibdeno. La aspersión puede causar depósitos blancos en hojas.²¹

1.3.4. CONCENTRACIONES ESTABLECIDAS PARA SULFUROS POR OTROS PAISES DE LA REGION O GUIAS INTERNACIONALES

La Ley General de Aguas establece como valor límite de 0.005mg/L para el sulfuro en Aguas destinadas al Riego de Vegetales de Consumo Crudo y Bebida de Animales correspondiente a la clase III.²²

El Anteproyecto de Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales de Chile, establece una concentración de 0.05mg/L para el sulfuro en Aguas destinadas para el Riego Irrestringido y Bebidas de Animales.²³

1.3.4.1. ANALISIS O SUSTENTO DE PROPUESTA NACIONAL

Se establece una concentración de 0.001mg/L para el sulfuro, valor que establece la Ley General de Aguas en su clase III, correspondiente a Aguas para Riego de Vegetales de Consumo Crudo y Bebidas de Animales.²²

Los Estándares de Calidad Ambiental para el uso III han sido establecidos en base a los guías de FAO, OMS y Canadiense y de Normas de Calidad del Agua establecidos por Chile, Ecuador, Paraguay, Venezuela y Honduras.²³

1.4. TOXICOCINÉTICA

1.4.1. ARSÉNICO

La principal fuente de consumo de arsénico por el hombre es a través de los alimentos si bien no se acumula a niveles tóxicos. Solamente, después de un consumo excesivo de pescado, mejillones, langosta y otros alimentos marinos se aumenta la cantidad ingerida, pero ni siquiera este hecho, constituye peligro de intoxicación.²⁴

Se conoce muy poco sobre aspectos específicos del metabolismo del arsénico en el organismo. El arsénico tiene una afinidad grande por los grupos hidroxilo y tioles lo

que explicaría su interacción con ciertas enzimas y proteínas. De hecho se sabe que este elemento presenta especial afinidad por la queratina, proteína rica en azufre que compone los tejidos córneos del cuerpo como las uñas, cabellos y parte superficial de la piel, por lo que es en estas zonas donde se acumula de forma preferente.²⁵

Se sabe que algunas formas de arsénico, presentes en la dieta, se absorben muy fácilmente en el tracto intestinal. Dado que el selenio presenta esta misma vía de penetración en el organismo, se establece una competencia entre estos dos elementos y la presencia de selenio desplaza la absorción de arsénico, por lo que el primero tiene la propiedad de reducir la toxicidad del segundo y viceversa, resultando que el exceso corporal de uno de los elementos reduce la concentración del otro (LINDER MC., 1988).¹⁴

El arsénico también puede penetrar en el organismo a través de la piel o por inhalación.

La cantidad de arsénico consumido por los individuos es muy variable y depende fundamentalmente del tipo de alimentos de origen marino ingeridos, del tipo de arsénico contenido en el agua de bebida y de la exposición por motivo de trabajo, a atmósferas especialmente contaminadas. De todas formas los factores de contaminación industrial o de manipulación alimentaria, no son determinantes en la carga corporal de este elemento.²⁶

La Tabla 3 muestra los contenidos medios de arsénico en algunos alimentos y bebidas (SEILER H.G., 1988).

Tabla 3. Contenidos medios de arsénico (mg/Kg) de algunos alimentos y bebidas usuales en la dieta. (JECFA 2010)

Bebidas	mg/Kg
Vino	0.005-0.03
Cerveza	0.005
Zumos de frutas y vegetales	0.01-0.03
Café	0.01

Verduras y hortalizas

Espinacas	0.23
Perejil	0.26
Espárragos	0.02
Patatas	0.01-0.3
Zanahoria	0.007-0.03

Grasas

Aceites vegetales	0.002-0.02
Margarina	0.002-0.01
Mantequilla	0.01
Tocino	0.005

Cereales, azúcar

Harina	0.01
Arroz	0.22
Pan negro	0.006
Pan blanco	0.003
Maíz	0.05
Azúcar	0.0001-0.04

Lácteos

Leche y derivados	0.003-0.025
-------------------	-------------

Carnes y huevos

Cerdo	0.003-0.03
Hígado de cerdo	0.02
Riñones de cerdo	0.01
Vaca	0.001-0.065
Hígado de vaca	0.005-0.07
Riñones de vaca	0.02-0.132
Ternera	0.002-0.012
Riñones de ternera	0.02-0.04
Riñones de ternera	0.015-0.02
Aves de corral	0.001
Hígado de pavo	0.2 17

Huevos	0.01-0.5
Pescados y mariscos	mg/kg
Arenques	0.8-1.43
Bacalao	0.6-7.29
Hígado de bacalao	0.8
Sepia	1.0
Gambas	3.2-25.7
Moluscos	1.6-2.9
Langosta	1.5-122.0
Pescado de agua chulee	0.01

Fuente: The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (**JECFA 2010**)

Como se puede observar en la Tabla 3, las gambas y sobre todo las langostas son los alimentos con mayor concentración de arsénico y en casos esporádicos éstas últimas pueden sobrepasar los 100mg/Kg debido a que estos animales almacenan específicamente este elemento.

En el organismo humano el contenido de arsénico está próximo a los 0.3mg/Kg. En la Tabla 4., se muestran los contenidos de arsénico en algunos órganos y fluidos corporales.

En cuanto a la eliminación de arsénico del organismo se puede decir que mayoritariamente se excreta por vía urinaria en forma de sales inorgánicas y derivados metilados, especialmente ácido dimetilarsénico, las heces.

También se excreta en la leche materna. Puesto que el cabello y las uñas contienen cantidades considerables de arsénico, es muy probable que tales estructuras sean vías de eliminación de este elemento. Además, se sabe que las cantidades pequeñas de arsénico se eliminan por medio de secreciones, debido a que la velocidad de excreción es lo suficientemente elevada, la formación de depósitos tóxicos de este elemento, incluso en individuos expuestos a ambientes contaminados, es altamente improbable.¹²

Tabla 4. Contenidos de arsénico en algunos órganos y fluidos corporales, en mg/Kg resultado de una alimentación normal. (JECFA 2010)

Órgano o fluido	mg/Kg
Glándulas suprarrenales	0.03
Aorta	0.04
Sangre	0.04
Cerebro	0.01
Pelo	0.46
Corazón	0.02
Riñón	0.03
Pulmón	0.08
Músculo	0.06
Uñas	0.28
Ovarios	0.05
Piel	0.08
Bazo	0.02
Estómago	0.02
Dientes	0.05

Fuente: The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 2010)

Como era de esperar, los mayores contenidos de arsénico se encuentran en uñas y en cabellos, aunque como ya veremos, esta acumulación no es observable hasta pasado un cierto periodo, relativamente largo, después de la intoxicación o exposición al elemento.

1.4.2. HIERRO.

En una persona normal, las necesidades diarias de hierro son muy bajas en comparación con el hierro circulante, por lo que sólo se absorbe una pequeña proporción del total ingerido.²⁷

El hierro inorgánico en su forma reducida, hierro ferroso (Fe^{2+}), que es la forma química soluble capaz de atravesar la membrana de la mucosa intestinal.²⁷

Algunas sustancias como el ácido ascórbico, ciertos aminoácidos y azúcares pueden formar quelatos de hierro de bajo peso molecular que facilitan la absorción intestinal de este.

La acidez gástrica es necesaria para mantener el hierro en su estado soluble, hierro ferroso. Aunque el hierro puede absorberse a lo largo de todo el intestino, su absorción es más eficiente en el duodeno y la parte alta del yeyuno. La membrana de la mucosa intestinal tiene la facilidad de atrapar el hierro y permitir su paso al interior de la célula.

Dentro de las células epiteliales del intestino se oxida a hierro férrico y se une a la ferritina. Posteriormente se libera lentamente, desde la ferritina, hacia el plasma, donde se une a la transferrina, una globulina específica para transportar hierro. Cuando esta proteína se satura (lo que suele ocurrir por encima de los 300mcg/dL de hierro en plasma), el exceso de hierro pasa a la sangre en forma libre, esta forma es la realmente tóxica. Una determinación muy importante es la capacidad de fijación de hierro por la transferrina; esta capacidad representa el hierro metal que puede unirse a la transferrina, sin que quede hierro libre.²⁷

En los tejidos, el hierro se usa para la síntesis de la hemoglobina, citocromos, y mioglobina. Aproximadamente 70% del hierro corporal total está como hemoglobina, otro 25% se almacena en el hígado y el bazo, como ferritina y hemosiderina, y 5% restante unido a la mioglobina y diversas enzimas.

La capacidad de excreción de hierro es muy limitada. Las pérdidas diarias de hierro son de 0.9-1.5mg/día (0.013mg/kg/día) en los hombres adultos. De éstos, 0.35mg se pierden en la materia fecal, 0.10mg a través de la mucosa intestinal (ferritina), 0.20mg en la bilis, 0.08mg por vía urinaria y 0.20mg por descamación cutánea.

Las mujeres en edad fértil están expuestas a una depleción adicional de hierro a través de las pérdidas menstruales que incrementan los niveles de excreción diarios a 1.6mg/día como mínimo. Por tanto, una absorción de más de 2 mg/día de hierro lleva a una acumulación en las vísceras. Por las heces se "pierde" el 90% del hierro ingerido, que no se llega a absorber.

1.4.3. ÁCIDO SULFHÍDRICO

Tiene este gas un doble efecto tóxico. A dosis bajas posee un efecto local, irritante sobre mucosas; tiene igualmente un efecto sistémico similar al del cianuro y el CO, pues es capaz de unirse con la citocromooxidasa, bloqueando la cadena de transporte de electrones para la respiración celular (de forma más potente que el cianuro) y además se une a la hemoglobina formando el complejo sulfohemoglobina no apta para el transporte de oxígeno.²³

Se ha descrito su acción directa sobre el cuerpo carotideo lo cual conduce a una intensa taquipnea, pero también es capaz de actuar sobre el tronco de encéfalo inhibiendo el centro respiratorio lo cual se traduciría en apnea.

El H₂S se absorbe de forma muy rápida por vía inhalatoria casi de forma exclusiva, efectuando a este nivel su efecto irritante, incluso a concentraciones tan bajas como 20 ppm. La absorción por vía cutánea es mínima aunque se han publicado casos de intoxicación por aplicación de preparados dermatológicos que contienen compuestos azufrados como el sulfuro de amonio utilizado para el rizado del cabello.²³

La detoxificación del ácido sulfhídrico sigue varias vías en el organismo teniendo éste gran capacidad para ello, por lo que su toxicidad no depende tanto del tiempo de exposición como de la intensidad.

- **La oxidación:** Constituye la vía de metabolización más importante. Se produce tanto de forma espontánea como mediada por mecanismos enzimáticos, consumiendo oxígeno por ambas vías. El tiosulfato y otros sulfatos son los productos finales y no son tóxicos. Esta reacción tiene lugar fundamentalmente en hígado pero también se produce en pulmones, riñones y en el plasma.²³

- **La metilación:** Es la vía utilizada por el H₂S producido de forma endógena por bacterias anaerobias a nivel intestinal. Esta reacción tiene lugar de forma secuencial en los propios enterocitos.

- **La unión con proteínas con grupos sulfhidrilo:** Constituye realmente su mecanismo de acción más importante, pero en el caso de ciertas proteínas con

contenido en glutatión también es una forma de detoxificación a tener en cuenta a la hora del tratamiento.

La excreción se realiza en forma de metabolitos no tóxicos oxidados por los riñones, tan solo una mínima parte del H_2S es eliminado por los pulmones sin metabolizar.

1.5. TOXICIDAD EN EL SER HUMANO

1.5.1. ARSÉNICO

La inhalación de niveles altos de arsénico, puede producir dolor de garganta e irritación de los pulmones. La ingestión de niveles muy altos de arsénico puede ser fatal; a exposiciones muy altas de arsénico inorgánico puede causar infertilidad y abortos en mujeres, puede causar perturbación de la piel, pérdida de la resistencia a infecciones, perturbación en el corazón y daño del cerebro tanto en hombres como en mujeres; finalmente, el arsénico inorgánico puede dañar el ADN.²⁸

La exposición a niveles muy bajos puede producir náuseas y vómitos, disminución del número de glóbulos blancos y rojos, ritmo cardíaco anormal, fragilidad capilar y una sensación de hormigueo en las manos y en los pies, la ingestión o inhalación prolongada de niveles bajos de arsénico inorgánico puede producir oscurecimiento de la piel y aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, fig.10, la planta de los pies fig. 9 y el torso. El contacto de la piel con arsénico inorgánico puede producir enrojecimiento e hinchazón.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), han determinado que el arsénico inorgánico es un elemento reconocido como carcinogénico en seres humanos (ATSDR, 2007). Lesiones en la piel; trastornos circulatorios; alto riesgo de cáncer.

Daños en la piel y músculos, como es la llamada “enfermedad del pie negro” por intoxicación con arsénico fig.9. Problemas derivados del alto consumo de arsénico en el agua, como son alteraciones y formación de llagas en la piel.



Figura N° 9



Figura 10

Fig.9 Daños en la piel y músculos, como es la llamada “enfermedad del pie negro” por intoxicación con arsénico. Fig. 10 Queratosis por arsénico en las palmas de las manos de un paciente que consumió agua contaminada por un largo periodo (fotografía cortesía del Dr. Joseph Graziano).

La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación y su solubilidad. El arsénico pentavalente es 5-10 veces menos tóxico que el trivalente y los derivados orgánicos son menos tóxicos que los inorgánicos. (EPA 2001).

La dosis letal oral probable en humanos de trióxido de arsénico está entre 10 y 300mg. La concentración considerada normal en sangre es inferior a $5\mu\text{g/L}$.

La OMS fija el límite máximo del arsénico en agua en $10\mu\text{g/L}$, aunque es frecuente que el agua subterránea exceda mucho esta concentración.

La vida media (es el tiempo en que el contaminante reduce a la mitad su concentración) del arsénico en el organismo es de unas 10 horas, aunque se puede detectar arsénico en orina, hasta el décimo día después de la exposición. (EPA 2001).

Las formas químicas de arsénico de importancia toxicológica son el arsénico elemental, los compuestos inorgánicos, los arsenicales orgánicos y el gas arsina (arsenamina) (BERTRAM 0., 1984). Ahora bien, todas estas formas no son igualmente tóxicas. En orden creciente a su toxicidad:

Arsina>arsénico inorgánico ($\text{As(III)}>\text{As(V)}$) >arsénico orgánico>arsénico elemental.

La especie más tóxica es la arsina, AsH_3 , cuya dosis letal, para el 50% de la población en ratas (LD_{50}), es de 3mg/Kg ; seguido del arsenito, As(III) , con un valor

de LD₅₀ entre 20 y 60mg/Kg y por último el arseniato As (V). La toxicidad de las especies orgánicas de arsénico, tales como el monometilarsénico (MMA), o el dimetilarsénico (DMA), es mucho más baja, del orden de 1000 veces menos, incluso la arsenobetaína, que predomina en la mayoría de los organismos marinos, se ha demostrado que no es tóxica (HARRISON RM., 1989).

Tanto el As (III), el MMA y el DMA deben su toxicidad a la inhibición de los grupos SH de las enzimas, mientras que la toxicidad del As (V) se debe a que inhibe la fosforilación oxidativa.

El arsenito AsO₂⁻, se distingue por su tendencia a reaccionar rápidamente con los grupos tiol, especialmente con los ditiolos, tales como el ácido lipoico figura 11. Al bloquear a las enzimas oxidativos que precisan del ácido lipoico, el arsenito provoca la acumulación del piruvato y de otros a-cetoácidos (METZLER DE., 1981).

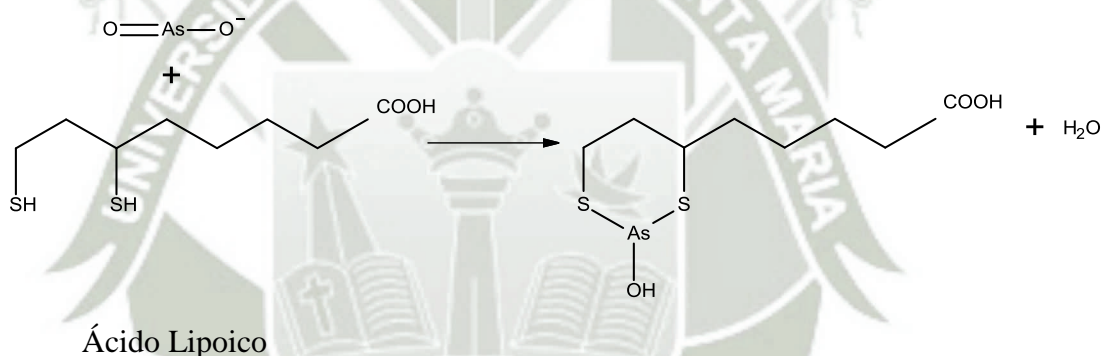


Fig. 11 Reacción del arsenito con el ácido lipoico.

El arseniato, AsO₄³⁻, es químicamente semejante al fosfato, en tamaño, en geometría y en su capacidad para formar parte en reacciones bioquímicas; sin embargo, los esterres de arseniato son menos estables que los esterres de fosfato. En caso de formarse sobre una superficie enzimática, se hidrolizan inmediatamente al disociarse de la enzima. Este hecho, permite interpretar la naturaleza tóxica de muchos compuestos de arsénico. El arseniato por tanto, sustituirá al fosfato en todas las reacciones fosforolíticas, por ejemplo, el arseniato, puede participar en la reacción catalizada por el gliceraldehido-3-fosfatosdeshidrogenasa formando 1-arseno-3-fosfo-D-glicerato, que es un intermedio inestable.

El arseniato se excreta rápidamente en la orina y aparentemente no se acumula en los tejidos. Por otro lado, el arsenito no se excreta rápidamente, se acumula en el cuerpo unido a proteínas en el hígado, músculo, cabello, uñas, piel y particularmente a los leucocitos. El arsenito se excreta por vía biliar.

En cuanto a la toxicidad de los compuestos orgánicos que contienen arsénico, es también distinta dependiendo del estado de oxidación del arsénico, de su velocidad de absorción y excreción y de su distribución en el organismo. Por ejemplo, el ácido arsanílico y el ácido aminobenceno arsónico, presentan muy baja toxicidad en los cerdos ya que se excretan rápidamente en la forma no metabolizada y su acumulación en los tejidos es mínima pero pueden causar tetraplejía y otros daños neurológicos, cuando se les suministra 1100mg/Kg durante 18 días (CONCON J.M., 1988).

El arsénico es un agente carcinogénico, causante de tumores epidermoides en la piel y el pulmón. Se pueden producir intoxicaciones agudas y crónicas. Las primeras, son poco frecuentes, mientras que las crónicas han adquirido un nuevo protagonismo debido al problema causado en numerosos lugares por el consumo de agua de pozo con alta concentración de arsénico. (EPA 2001).

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) clasifica al arsénico como cancerígeno en el grupo I debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud. La exposición a 0.05mg/L puede causar 31.3 casos de cáncer de piel por cada 1000 habitantes. La USEPA ha considerado bajar el límite máximo de aceptación de 0.05mg/L, a 0.01-0.02mg/L. (EPA 2001).

El arsénico orgánico no puede causar cáncer, ni tampoco daño al ADN. Pero exposiciones a dosis elevadas puede causar ciertos efectos sobre la salud humana, como es lesión de nervios y dolores de estómago.

1.5.1.1. Intoxicación aguda

Tras una dosis aguda se produce una distribución a todos los órganos con una mayor concentración en hígado y riñón. La vía metabólica de las formas inorgánicas es la

metilación mediante metiltransferasas produciéndose ácido metilarsónico y dimetilarsónico. La forma pentavalente debe ser primero reducida a trivalente (EPA 2001).

La principal ruta de eliminación es la orina, y una pequeña cantidad lo hace por las heces, bilis, sudor, pelo y leche.²⁴

1.5.1.2. Intoxicación crónica

En este tipo de intoxicación crónica ha sido observada en medio profesional, en pacientes tratados a largo plazo con medicaciones arsenicales y por consumo habitual de agua de pozo con alta concentración de arsénico. Su diagnóstico clínico es difícil porque los síntomas que aparecen inicialmente son poco característicos.³⁰ Puede haber o no alteraciones gastrointestinales, y una serie de trastornos inespecíficos, principalmente anorexia, pérdida de peso, debilidad y malestar general. Otros síntomas pueden hacerse más o menos evidentes, facilitando el diagnóstico: dermatitis, estomatitis, neuropatía periférica con incoordinación y parálisis y alteraciones hematológicas. Los trastornos cutáneos. (EPA 2001)

Tras exposición crónica se alcanzan altas concentraciones de arsénico en la piel, pelo y uñas por su rico contenido en cisteínas.

La despigmentación en gotas puede ser la primera manifestación de intoxicación crónica.

- a) Lesión en mucosas: queratoconjuntivitis, úlceras y perforación de tabique nasal.
- b) Trastornos gastrointestinales: poco frecuentes con náuseas, vómitos, cólicos, alternancia de diarrea y estreñimiento y úlceras gástricas.

1.5.1.3. TRATAMIENTO DE INTOXICACIONES.

1. Descontaminación dérmica. Lave el insecticida arsenical de la piel y el cabello con abundante cantidad de agua y jabón.

2. Descontaminación gastrointestinal. Si el insecticida arsenical se ha ingerido dentro de la primera hora del tratamiento, se deberá considerar la descontaminación gastrointestinal.

3. Fluidos intravenosos. Administre fluidos intravenosos para restaurar la hidratación adecuadamente, mantener el flujo urinario, y corregir el desbalance de electrolitos.

4. Terapia de quelación. En caso de envenenamiento sintomático de arsénico se indica generalmente la administración de Dimercaprol (BAL), aunque DMPS, cuando disponible, puede ser un mejor antídoto.³⁰

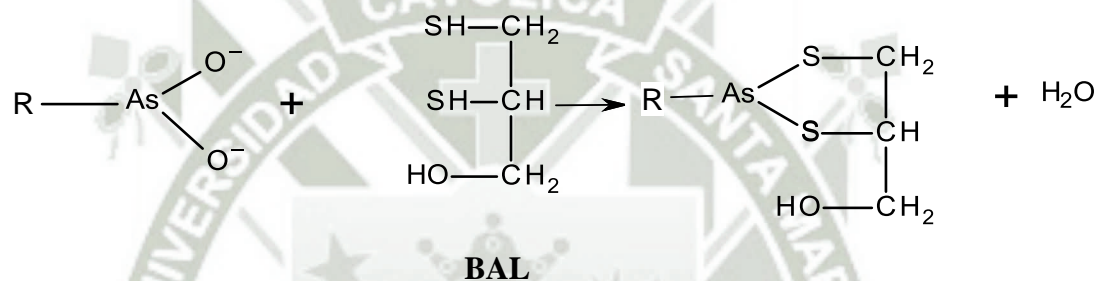


Figura 14. Reacción de los arsenicales orgánicos con BAL. Fuente: (CLARK S., 1990).

5. Tratamiento oral. Después que el tracto gastrointestinal se encuentre razonablemente libre de arsénico, debe de reemplazarse la terapia de BAL con administración de D-Penicilamina, succimer (DMSA) ó DMPS (D-mercaptopropano sulfonato). Sin embargo, la D-Penicilamina ha demostrado efectividad limitada al contacto de arsénico en modelos experimentales.

6. Hemodiálisis: La hemodiálisis extracorpórea, usada en combinación con la terapia BAL, tiene una efectividad limitada en la eliminación de arsénico de la sangre. La hemodiálisis es indicada para mejorar la eliminación del arsénico y mantener la composición del fluido extracelular en caso de que ocurra un fallo renal agudo.

1.5.2. HIERRO

Los defectos en el metabolismo del hierro pueden causar enfermedades neurodegenerativas,²⁹ según los resultados de dos trabajos publicados en la revista

científica 'Nature Genetics'. En ellos se explica que, a medida que se envejece, el hierro se acumula en varias regiones del cerebro y un exceso de hierro suele encontrarse en aquellas partes que degeneran en afecciones, como el Parkinson o el Alzheimer.¹¹

Dado que ciertos niveles de concentraciones de hierro superiores a las normales tienden a acompañar al proceso de envejecimiento, es muy difícil decir si existe algún efecto patológico producido por un exceso de hierro en el cerebro. Ahora, un equipo de investigadores del Instituto de Genética Humana, de Newcastle, en Reino Unido, coordinados por John Burn, ha observado que uno de los dos genes requeridos para sintetizar la proteína ferritina, que actúa como almacén de hierro, resulta mutado en una serie de individuos que padecen degeneración neuronal.¹¹

Puede provocar conjuntivitis, coriorretinitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada sideriosis, que es observable como un cambio en los rayos X. Ningún daño físico de la función pulmonar se ha asociado con la siderosis. La inhalación de concentraciones excesivas de óxido de hierro puede incrementar el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón en trabajadores expuestos a carcinógenos pulmonares.¹¹

1.5.2.1. TRATAMIENTO DE LAS INTOXICACIONES

El tratamiento de la intoxicación aguda se basa en dos pilares:

- 1) El carbón activado no es útil ya que no quela metales pesados. En caso de intoxicación severa ($>60\text{mg/kg}$) es necesaria la irrigación intestinal total con un catártico (solución de polietilenglicol) para prevenir su absorción intestinal.
- 2) La quelación del hierro con desferoxamina intravenosa en caso de niveles de hierro séricos $>350\text{mcg/ml}$.³⁰

- **TRATAMIENTO PEDIÁTRICO**

1. Establezca vía respiratoria y mantenga la respiración.
2. **Evacuación gástrica:** Lavado gástrico con bicarbonato de sodio: El bicarbonato forma complejos solubles con el hierro generando "carbonato ferroso", con lo que se disminuye su absorción. Cantidad a utilizar en niños: 5ml/kg.
3. **Ranitidina iv:** evita la absorción del hierro disminuyendo la acidez gástrica.
4. **Antídoto:** Desferoxamina.³¹

1.5.3. ÁCIDO SULFHÍDRICO.

El ácido sulfhídrico, es muy peligroso para la salud, a partir de los 100 ppm se puede producir la muerte. Como la densidad del sulfhídrico es mayor que la del aire se suele acumular en lugares bajos como pozos, etc. donde puede causar víctimas. Sin embargo a partir de los 20 ppm tiene un efecto narcotizante sobre las células receptoras del olfato y las personas afectadas ya no perciben el hedor. A menudo se producen varios afectados, una primera víctima se cae inconsciente y luego son afectados también todos los demás que van en su rescate sin el equipo de protección necesario. El ácido sulfhídrico parece actuar sobre todo sobre los centros metálicos de las enzimas, bloqueándolas e impidiendo de esta manera su funcionamiento.²⁸

Para un tratamiento se recomienda llevar al afectado lo más rápidamente posible al aire fresco y aplicar oxígeno puro. Además el ión sulfuro se combina con la hemoglobina del mismo modo que el oxígeno precipitando la asfixia del organismo. Tan sólo unas pocas inhalaciones de aire contaminado con niveles altos de ácido sulfhídrico pueden causar la muerte. La exposición a niveles más bajos por períodos prolongados puede causar irritación de los ojos, dolor de cabeza y fatiga.

También puede provocar dificultades respiratorias en personas asmáticas. Exposiciones breves a concentraciones altas de ácido sulfhídrico (mayores de 500mg/L) puede causar pérdida del conocimiento y posiblemente la muerte. En la mayoría de los casos, las personas que pierden el conocimiento parecen recuperarse

sin sufrir otros efectos. Sin embargo, algunas personas parecen sufrir efectos permanentes o a largo plazo tales como dolor de cabeza, incapacidad para concentrarse y alteraciones de la memoria y la función motora.

No se han detectado efectos a la salud en personas expuestas al ácido sulfhídrico en las concentraciones que se encuentran típicamente en el ambiente (0.00011-0.00033mg/L). Cerdos que ingirieron alimentos que contenían ácido sulfhídrico sufrieron diarrea durante varios días y perdieron peso después de 105 días.³²

La liberación de este gas al ambiente genera un clima altamente tóxico cercano a lugares expuestos a la acción de este compuesto, provocando daños patológicos tanto a animales como a plantas, y como mención específica lo juega también el hombre (Roth, 1993), dichos daños se remontan debido a una alta inhalación, además el sulfuro de hidrógeno reacciona con enzimas e inhibe la respiración celular resultando una parálisis pulmonar, y la muerte.³³

1.5.3.1. TRATAMIENTO DE LAS INTOXICACIONES

Las medidas iniciales comienzan con la retirada del paciente del ambiente contaminado, manteniendo siempre la seguridad del personal dedicado al rescate. El soporte vital avanzado es esencial debido a la frecuencia con que se presenta apnea durante la intoxicación, así como insuficiencia respiratoria por edema agudo de pulmón, por tanto, proteger la vía aérea y administrar oxígeno al 100%. La hipotensión se trata con volumen, en caso de edema pulmonar furosemida, nitratos y ventilación mecánica si precisara. Los ojos deben lavarse copiosamente, al igual que la piel, y administrar antibiótico vía local. Si aparecen convulsiones administrar tratamiento habitual con diazepam y fenitoína.³⁴

El oxígeno siempre debe administrarse aunque este por sí solo no afecta a la evolución de la intoxicación por H₂S. Su efecto sería aumentar la concentración de oxígeno sanguíneo el cual competiría con el H₂S por su unión con la citocromo oxidasa, favorecería el aumento de concentración de oxihemoglobina la cual favorece la auto oxidación del compuesto.

Dada la similitud de acción del H_2S con el cianuro se ha utilizado como antídoto los nitritos como el nitrito de amilo y el nitrato sódico que convierten la hemoglobina y sulfohemoglobina en metahemoglobina y sulfometahemoglobina que se detoxifican endógenamente.³⁴

1.6. CALIDAD DEL AGUA.

1.6.1. CALIDAD DE AGUA PARA DIFERENTES USOS

En el Perú, el DL. 17752. Ley General de Aguas y sus reglamentos, establece la clasificación de los cursos de agua de acuerdo a sus usos. Los valores que alcancen las diferentes características del agua la hacen propia para determinado uso y le imprimen una calidad específica que le permiten una clasificación. Estas características de calidad que deben alcanzar las aguas según el uso, llevan a manejar diferentes tratamientos de adecuación para alcanzar los valores propios.²²

1.6.2. CLASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DE ACUERDO A SUS USOS.

Se entiende por agua de uso agrícola aquella empleada para la irrigación de cultivos y otras actividades conexas o complementarias que establezcan los organismos competentes.

Se prohíbe el uso de aguas servidas para riego, exceptuándose las aguas servidas tratadas y que cumplan con los niveles de calidad establecidos en esta Norma.³⁵

TABLA 5. CLASES DE AGUAS

CLASE	USOS
I	Aguas de abastecimiento doméstico con desinfección simple.
II	Agua de abastecimiento doméstico con tratamiento equivalente a procesos combinados de mezcla y coagulación, sedimentación, filtración y cloración.
III	Agua para riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales.
IV	Aguas de zonas recreativas de contacto primario (baños y similares).
V	Aguas de zonas de pesca de mariscos bivalvos.
VI	Aguas de zona de preservación de fauna acuática y pesca recreativa o comercial.

Fuente: (<http://www.unapiquitos.edu.pe/intranet/pagsphp/docentes/archivos/arti1.pdf>).

TABLA 6 : ECA Y LMP PARA LA CLASE III

ESPECIES QUÍMICAS	ECA (mg/L).	LMP (mg/L).
Arsénico	0.005 – 0.01	0.1 - 0.2
Hierro	0.3 – 1.0	1.0 – 5.0
Acido sulfhídrico	0.005 - 0.05	0.002 – 0.05

1.6.2.1. ANTECEDENTES.

En 1994 se hizo un estudio sobre la concentración de arsénico en la vertiente del río Rímac y se analizaron 53 muestras de agua potable, de río, pozo y manantiales; se encontró que el 84.9% de las muestras sobrepasaban el límite recomendado por la OMS. Sin embargo, no se han registrado casos de envenenamiento con arsénico.³⁶

En 1999 se hizo otro estudio en las aguas de consumo de la provincia de Huaytará, Huancavelica, y de las 31 muestras analizadas se obtuvo un promedio de 0.0246mg/L de arsénico. La concentración más alta se registró en Pachac, probablemente debido a un establo donde se almacena abono y plaguicidas arsenicales.³⁷

En el valle del río Locumba, en el año 2002, se hizo una evaluación que presentó niveles de arsénico entre 0.4 a 0.2mg/L. La población de este valle consume esta agua desde mucho tiempo sin que se reporten casos de arsenicismo. En la localidad de Puno se han reportado niveles de arsénico en pozos recientemente instalados (hasta 0.18mg/L) y se va a evaluar las alternativas para la remoción de arsénico.³⁸

En el 2004 se realizó un estudio sobre el grado de contaminación de arsénico y otros metales en el río Mala. Este río es una cuenca altamente aprovechable para la agricultura y el consumo de la población de Mala. Se encontraron dos puntos, el Puente Mala (0.226mg/L As) y Salitre (0.276mg/L As), en el que las concentraciones de arsénico eran superiores a los límites dados para las aguas de tipo III según la Ley General de Aguas.³⁹

En un monitoreo de metales pesados, entre los cuales se encontraba el arsénico, realizado por DIGESA en el año 2005 en los meses de mayo y diciembre, en un total de 85 muestras de todo Lima Metropolitana se encontraron concentraciones de arsénico (mg/L) por debajo del límite máximo permisible (0.05mg/L As) del Reglamento de Calidad de Agua Vigente.⁴⁰

Estudios realizados por el Instituto Nacional de Recursos Naturales en el año 2003 a las aguas del río Omate, Pampa Dolores, Matriz Coalaque y río Vagabundo, arrojaron los siguientes resultados para arsénico 0,131mg/L; 0,725mg/L; 0,839mg/L y 23,125mg/L. Para hierro fueron las siguientes concentraciones 0,07mg/L; 2,93mg/L; 3,01mg/L y 2,40mg/L.⁴¹





CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. LUGAR DE LA INVESTIGACIÓN

La presente investigación de análisis de muestras de agua se desarrolló en los laboratorios químicos de control de calidad y desarrollo de la empresa SEQUITECSA SRL-Arequipa.

2.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.2.1. MUESTRA

Diecinueve muestras de agua fueron tomadas en el trayecto del río Coline distrito Coalaque provincia General Sánchez Cerro en la Región Moquegua.

2.2.2. MATERIALES DE LABORATORIO

a) Equipos

- ❖ Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 3, UV/VIS Spectrophotometer 190-900nm.
- ❖ Espectrofotometría de Absorción Atómica dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio. Marca Shimadzu, modelo AA-6800.
- ❖ Fotocolorímetro DREL 1 Hach- Carta colorimétrica de comparación de colores Hach para análisis de ácido sulfhídrico.
- ❖ Balanza analítica Sartorius BP 221S, de sensibilidad igual o mayor a 0.1mg.
- ❖ Agitador magnético Rotmag.
- ❖ Campana, con sistema de extracción de gases.
- ❖ Plancha calefactora, con regulación de temperatura o digestor microondas.
- ❖ Conductímetro: METTLER TOLEDO, MC 226: Conductivity Meter.
- ❖ Potenciómetro: METTLER TOLEDO, MP 230 pH Meter.

b) Material de vidrio

- ❖ Vasos de precipitados de 300mL.
- ❖ Embudos de filtración de vástago largo.

- ❖ Erlenmeyers de 300mL.
- ❖ Lunas de reloj 10cm de diámetro.
- ❖ Pipetas volumétricas Assistant.
- ❖ Pipetas gravimétricas.
- ❖ Peras de decantación.
- ❖ Sistema generador de hidruros continuo o discontinuo.

c) Otros

- ❖ Papel filtro cualitativo y cuantitativo WATHMAN.
- ❖ Papel impregnado con acetato de plomo.
- ❖ Celda de cuarzo y soporte de celda.
- ❖ Cintas de pH PAULETH.
- ❖ Fuente de emisión, de líneas atómicas de As.

2.2.3. REACTIVOS

- ❖ 1,10- Fenantrolina p.a.
- ❖ Ácido clorhídrico p.a.
- ❖ Clorhidrato de Hidroxilamina p.a.
- ❖ Acetato de sodio anhidro p.a.
- ❖ Ácido acético glacial p.a.
- ❖ Alcohol etílico p.a.
- ❖ Agua desionizada.
- ❖ Yoduro de potasio al 1%.
- ❖ Borohidruro de sodio p.a.
- ❖ Ácido nítrico p.a.
- ❖ Hidróxido de sodio p.a.
- ❖ Ácido sulfúrico p.a.
- ❖ Ácido ascórbico p.a.
- ❖ Solución de EDTA 0.01M.
- ❖ Solución de ácido sulfúrico 0.02N.
- ❖ Indicador de dureza Durtex A.

- ❖ Indicador de alcalinidad (anaranjado de metilo).
- ❖ Indicador de alcalinidad P (fenolftaleína)
- ❖ Solución de nitrato de plata 0.0141N.
- ❖ Indicador de cloruros, cromato de potasio p.a.
- ❖ Acetato de plomo p.a.
- ❖ Bicarbonato de sodio p.a.
- ❖ Hidróxido de amonio p.a.

2.3. CALIDAD DE AGUA

La evaluación de la calidad de las muestras de agua superficiales se realizó comparando los resultados obtenidos con los Límites Máximos Permisibles (LMP) establecidos por los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua (ECA) Categoría III, establecidos por el D.S. N° 002-2008¹⁸ del Ministerio del Ambiente (MINAM), mientras que la clasificación de categoría fue establecida según lo indica Resolución Jefatural N° 202-2010-ANA.³⁵

La evaluación se realizó cumpliendo con el protocolo de muestreo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA, 1992) y por los “Métodos Estándar” (APHA, 1992) de conformidad con los lineamientos ambientales establecidos, que proporcionan reglas para la preservación de muestras, procedimientos, materiales y recipientes para el muestreo de los parámetros evaluados.

2.3.1. TOMA DE MUESTRA

Para la recolección y manipulación de las muestras de aguas se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- El volumen de agua requerido fue concordante con el método de ensayo para el parámetro evaluado.

- La recolección de las muestras de agua en los cursos superficiales (ríos y quebradas), se realizó empleando un recipiente de plástico como se muestra en la figura 15, el cual fue colocado a 10cm. bajo el nivel superficial y a contracorriente.
- Luego se procedió al etiquetado y preservación de muestras figura 16, tomando en cuenta los procedimientos y recomendaciones para cada parámetro que se requiere analizar.
- En seguida se procedió a llenar la “cadena de custodia” la misma que rastrea la historia de la muestras desde la recolección hasta la presentación del informe.
- Las muestras fueron colocadas en un recipiente térmico para su transporte y conservadas a 4°C para garantizar su adecuada preservación hasta su llegada al laboratorio junto con su respectiva cadena de custodia.



Fig. 15. Llegada de frascos de agua



Fig. 16. Revisión de frascos de agua muestreada



Fig. 17. Conteo de frascos de agua muestreada



Fig. 18. Muestras de agua en laboratorio



Fig. 19. Muestras para medir pH



Fig. 20. Muestras para medir sales disueltas.

2.4. MEDICIÓN DE PARÁMETROS IN SITU

La medición de los parámetros in situ tiene una especial importancia, ya que representan las condiciones reales del agua evaluada. Los resultados obtenidos en campo serán parte complementaria de los análisis de laboratorio.

En los puntos de evaluación se realizaron mediciones in situ de dos parámetros fisicoquímicos: pH y sulfuros.

2.4.1. pH

El valor del pH de una muestra de agua expresa el grado de acidez o basicidad, cuyas condiciones tienen implicancias en la calidad del agua, así como en las condiciones ecológicas.

El valor de pH de aguas superficiales se encuentra en el intervalo de 6.0 a 8.5, pudiendo las aguas subterráneas presentar menores valores de pH que las superficiales. El aporte de ácidos que naturalmente pueden acceder a un medio hídrico lo podría acidificar (así, por ejemplo, el H_2S formado en aguas poco oxigenadas y con fuerte ambiente reductor o los ácidos húmicos provenientes de la mineralización de la materia orgánica). Efectos de la alcalinización natural de un agua pueden detectarse vía disolución de rocas y minerales de metales alcalinos y alcalinotérreos de terreno drenado de un agua.

El pH o la actividad del ión hidrógeno indican a una temperatura dada, la intensidad de las características ácidas o básicas del agua. El pH se define como el logaritmo de la inversa de la actividad de los iones hidrógeno.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$[\text{H}^+]$ = actividad de los iones hidrógeno en mol/L.

❖ PRINCIPIO

En la actualidad la técnica más exacta, usada para la medición del pH es la potenciométrica, que se fundamenta en la medida de la diferencia de potencial experimentada en dos celdas electroquímicas (denominadas electrodos), se emplea un electrodo combinado de membrana de vidrio y uno de calomel como referencia. Los equipos actuales combinan estas dos celdas electrolíticas en un mismo sensor, y poseen programas electrónicos internos que dan la medida directa a partir de la diferencia de potencial, facilitando la lectura de este parámetro. Los medidores de pH (potenciómetro) modernos poseen un mecanismo electrónico que compensa automáticamente la medida con respecto a la temperatura, mostrando de esta forma el valor real de pH a la temperatura de compensación.

❖ INTERFERENCIAS.

- El electrodo de vidrio generalmente no está sujeto a interferencias como color, turbidez, materia coloidal, oxidantes, reductores o alta salinidad, excepto para un «error de sodio», que se da a pH mayores de 10. Este error se puede reducir usando un electrodo especial de bajo error de sodio.
- Recubrimientos de material graso o partículas pueden dificultar o evitar la respuesta correcta del electrodo. Estos recubrimientos pueden ser removidos con una frotación muy suave o utilizando detergente no iónico, seguido de un enjuague con agua destilada. Un tratamiento adicional es utilizar ácido clorhídrico (1:9) para remover cualquier película restante.

- Las medidas de pH son afectadas por la temperatura en dos formas: por efectos mecánicos causados por cambios en las propiedades de los electrodos y por efectos químicos causados por cambio de equilibrio. En el primer caso las interferencias pueden ser controladas utilizando instrumentos que posean compensación de temperatura o calibrando el sistema electrodo-instrumento a la temperatura de las muestras. La segunda fuente de error depende de las muestras y no puede ser controlada, por lo cual se debe reportar la temperatura con cada medida de pH realizada.

❖ MUESTREO Y PRESERVACION.

El análisis puede ser realizado tanto en campo como en el laboratorio. En caso de que el análisis se realice en el laboratorio, llenar el recipiente de muestreo completamente sin cámara de aire figura 18. Realizar la medida antes de 2 horas de recolectada la muestra.

❖ PROCEDIMIENTO.

1. Calibración del instrumento:

- a) Para ello se debe seguir las instrucciones del medidor de pH. En la calibración se usan como mínimo dos de las soluciones buffer, cuyos valores de pH deben cubrir el rango de pH esperado por la muestra a medir.
- b) Llevar los buffers y la muestra a la misma temperatura. (Si el equipo lo permite utilizar compensación de temperatura). El valor correspondiente de pH de los buffers debe ser corregido a la temperatura de los mismos.

2. Medida:

- a) Medir el pH de la muestra indicando la temperatura de la misma figura 23. Realizar la medida con una agitación moderada para minimizar la entrada de dióxido de carbono y suficiente como para homogeneizar la muestra.

- b) Una vez finalizada la medida enjuagar y secar suavemente los electrodos y proceder a ubicarlos en la solución de preserva de los mismos.



Fig.21. Potenciómetro listo para calibrar



Fig. 22. Potenciómetro calibrado

fig. 23. Medición del pH

2.4.2. DETERMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO POR METODO COLORIMETRICO.

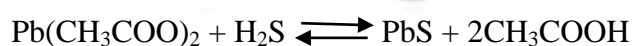
El H_2S es un gas muy soluble en agua, se comporta como un ácido diprótico que experimenta los siguientes equilibrios de disociación:



Los sulfuros se producen como producto anaerobio de la degradación de los compuestos de sulfuro orgánicos y de los sulfatos inorgánicos, también debido a la descomposición anaerobia de las aguas residuales, de las algas y de otro material orgánico, son naturalmente una fuente importante del sulfuro del hidrógeno. Las aguas que contengan este contaminante son tóxicas a pH ácido o básico. Los valores de sulfuros encontrados en la temporada de estiaje, podrían estar influenciados por la poca dilución de los cuerpos en relación a la materia orgánica.

El papel de acetato de plomo es utilizado para la determinación de sulfuro y sulfuro de hidrógeno. Análisis de sulfuros o gas sulfhídrico disuelto en agua análisis colorimétrico método HACH y normas AWWA (American Water and Wasterwater Assotiation).

El método de la cinta del acetato de plomo para la detección del sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el sulfuro total en corrientes gaseosas. La determinación incluye todo el sulfuro presente como ácido sulfhídrico, sulfuro ácido y los sulfuros metálicos solubles se basa en el principio establecido que H_2S reacciona específicamente con el acetato de plomo para formar una mancha marrón del sulfuro del plomo.



Sulfuro de hidrógeno.

Rango: 0-5mg/L.

Método: sulfuro de plomo para aguas.

Procedimiento:

1. Tomar una muestra de agua llenando el frasco hasta un volumen de 50mL.
Ver nota A.
2. Coloque un disco de papel de prueba de sulfuro de hidrógeno dentro del frasco de la muestra. Ver nota B.
3. Agregar un blíster de ácido cítrico a la muestra de agua e inmediatamente coloque la tapa con papel de prueba en el frasco.
4. Después de que se ha disuelto, retire el disco de papel de prueba y compare el color con la tabla de color de sulfuro de hidrógeno según HACH para determinar los mg/L de sulfuro de hidrógeno o sulfuros.

Notas:

- A. La prueba debe realizarse inmediatamente en la muestra de agua.
- B. Cuidar de no mojar el disco de papel durante la manipulación.

2.5. PARAMETROS FISICO-QUIMICOS DE LABORATORIO.

2.5.1. TOTAL DE SÓLIDOS DISUELTOS.

El total de sólidos disueltos (TSD) comprenden las sales inorgánicas (principalmente de calcio, magnesio, potasio y sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos) y pequeñas cantidades de materia orgánica que están disueltas en el agua. El TSD presente en el agua de consumo procede de fuentes naturales, aguas residuales, escorrentía urbana y aguas residuales industriales; la conductividad eléctrica depende de la temperatura del agua y esta influye en la solubilidad de los componentes del suelo, las concentraciones del TSD en el agua varían considerablemente de unas zonas geológicas a otras. Y su valor se expresa en micro siemens (uS/cm) o su equivalente aproximado en ppm ó mg/L como CaCO_3 .

❖ PRINCIPIO.

El método consiste en la medida directa de la conductividad utilizando una celda previamente estandarizada con una solución de KCl.

❖ MUESTREO Y PRESERVACIÓN.

El análisis puede ser realizado tanto en campo como en el laboratorio. La muestra de agua se recolectó en una botella de polietileno de 500mL previamente enjuagada por tres veces y se tapa para prevenir la evaporación. La lectura se realiza una vez llegado al laboratorio, si no es posible en el mismo día, la muestra debe refrigerarse a 4°C sin sobrepasar los siete días de almacenamiento.

❖ PROCEDIMIENTO.

1. Calibración del instrumento:
 - a) Para ello se debe seguir las instrucciones del medidor de conductividad. En la calibración se usan como mínimo dos de las soluciones, cuyos valores de conductividad deben cubrir el rango de conductividad esperado por la muestra a medir. Este equipo tiene la ventaja de medir directamente el TSD sin tener que hacer ningún tipo de conversión y tiene un compensador de temperatura.
 - b) Llevar los patrones y la muestra a la misma temperatura. (Si el equipo lo permite utilizar compensación de temperatura). El valor correspondiente de conductividad de los patrones debe ser corregido a la temperatura de 20°C.
2. Medida:
 - a) Medir el TSD de la muestra indicando la temperatura de la misma (figura 24 y 25). Realizar la medida con una agitación moderada para homogeneizar la muestra.
 - b) Una vez finalizada la medida enjuagar y secar suavemente los electrodos y proceder a ubicarlos en la solución de preservación de los mismos.

El TSD describe la cantidad total de sólidos disueltos en el agua (sales inorgánicas) e indica la salinidad. Una de las características físicas importantes del agua es el contenido total de sólidos, esta incluye la materia en suspensión, la materia sedimentable, la materia coloidal y la materia disuelta. La determinación de sólidos disueltos totales mide específicamente el total de residuos sólidos filtrables (sales y residuos orgánicos ionizables).



Fig. 24y 25. Calibración del conductímetro.

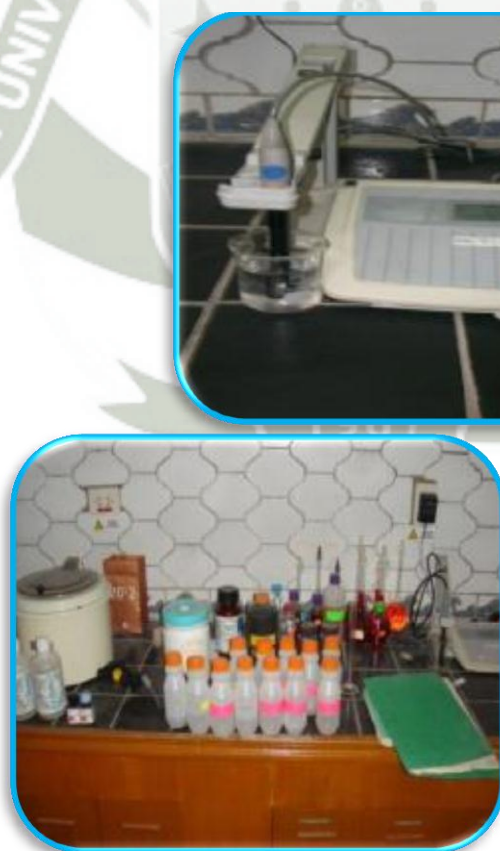


Fig.26 y 27. Medición del TSD.

2.5.2. ALCALINIDAD.

Es la capacidad de algunas sustancias para reaccionar con hidrogeniones (H^+). La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar un ácido; la alcalinidad de un agua natural o tratada se debe principalmente a los aniones bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

Alcalinidad a la fenolftaleína o alcalinidad P se debe a los iones hidróxidos más la mitad de la concentración de los iones carbonatos por cuanto estos son los que producen viraje a la fenolftaleína (rojo púrpura–incoloro).

Corresponde a los valores de bicarbonatos el valor de alcalinidad al anaranjado de metilo o normalmente llamada alcalinidad M.

Alcalinidad total es la atribuible a los iones hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos.

❖ PRINCIPIO DEL METODO

La alcalinidad se determina por titulación con una solución estándar de un ácido mineral fuerte a los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato.

El indicador de fenolftaleína permite cuantificar la alcalinidad a la fenolftaleína. Para determinar la alcalinidad total se emplea el indicador anaranjado de metilo.

❖ PROCEDIMIENTO

• Alcalinidad P

Se agrega dos gotas del indicador de fenolftaleína a una muestra de volumen adecuado (50, 100mL) contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL. Titular con solución de ácido sulfúrico valorado 0.02 N (fig. 29,30), hasta viraje de color, fig. 32.



Fig.28. Frascos Erlenmeyer.



Fig. 29. Solución de ácido sulfúrico 0.02N.



Fig. 30. Frasco titulante.



fig. 31. Bureta acoplado a frasco.

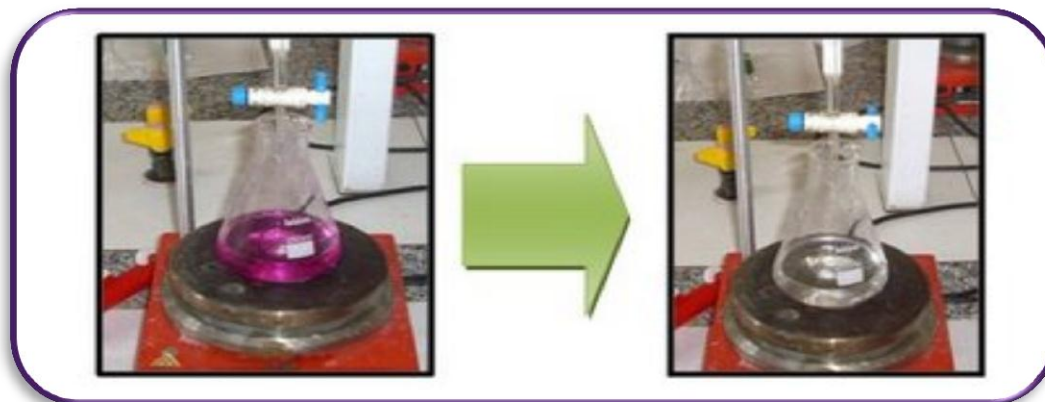


Fig. 32. Determinación de alcalinidad P con fenolftaleína.

- **Alcalinidad M:**

Se agrega 0.1mL de indicador anaranjado de metilo a una muestra adecuada (50, 100mL) contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL (figura 33). Titular con solución de ácido sulfúrico valorado 0.02N hasta el viraje a color naranja salmón.

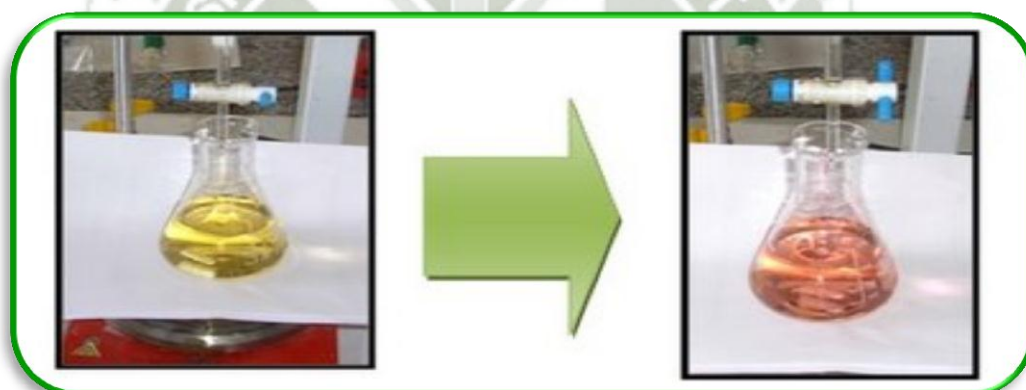


Fig. 33. Determinación de alcalinidad M.

2.5.3. DUREZA TOTAL.

La dureza total se define como la suma de concentración de iones calcio y magnesio, expresados como carbonato de calcio en mg/L.

❖ PRINCIPIO DEL MÉTODO

Los iones calcio y magnesio forman complejos estables con etilendiaminotetraacetato disódico. El punto final de la titulación es detectado por el indicador Negro de

Eriocromo-T, que en presencia de calcio y magnesio da color rosado y un color azul cuando los cationes están formando complejo con EDTA.

❖ MUESTREO Y PRESERVACIÓN

Recolectar la muestra en envases de plástico o vidrio. Acidificar con HNO_3 hasta $\text{pH} < 2$. La muestra puede ser almacenada hasta 6 meses.

❖ PROCEDIMIENTO

1. Titulación de la solución de EDTA 0.01M:
 - a) Tomar 10mL de solución estándar de calcio y diluir a 50mL en un matraz Erlenmeyer. Agregar 4 gotas de hidróxido de amonio. El pH deberá estar entre 10.0 y 10.1.
 - b) Agregar una punta de espátula de reactivo indicador. Titular con solución de EDTA lentamente y agitando continuamente hasta viraje del color de la solución de rosado a verde.
2. Titulación de la muestra:
 - a) Tomar un volumen de 50 a 100mL. Agregar 3 o 4 gotas de hidróxido de amonio. El pH deberá ser 10.0 ± 0.1 .
 - b) Agregar una punta de espátula de reactivo indicador en este caso Durtex A como muestra la figura 36.
 - c) Titular con solución de EDTA 0.01M lentamente y agitando continuamente hasta viraje de color de la solución de rosado a verde, figura 37.



Fig.34 y 35. Erlenmeyer con muestras de agua para determinar dureza.



Fig. 36. Muestras de agua con indicador



Fig. 37. Punto final de la titulación.

2.5.4. CLORUROS

El cloruro se determina en una solución neutra o ligeramente alcalina por titulación con nitrato de plata estándar 0.0141N, usando cromato de potasio como indicador del punto final. El cloruro de plata es cuantitativamente precipitado antes de que se haya formado el precipitado de cromato de plata de color rojo.

La concentración de cloruros en aguas de superficie no polucionadas se sitúa alrededor de 20 a 100mg/L e incluso menores. En ríos, es típico el incremento a lo largo del recorrido del cauce fluvial desde su nacimiento hasta su desembocadura. En aguas subterráneas, las concentraciones pueden variar y en forma importante aún en zonas muy cercanas y son influidas por el contenido de gas carbónico en el agua y el paso por terrenos con calcita dolomita o magnesita (carbonato de calcio, carbonato de calcio y magnesio, carbonato de magnesio respectivamente).

Producto del contenido salino de los suelos por el cual discurren las aguas del efluente hídrico pudiendo haber modificaciones sustanciales de acuerdo a la temporada y al grave cambio climático que se produce en el planeta.

Cloruros, fosfatos y nitritos son indicadores típicos de contaminación residual doméstica vertida a un cauce natural; esto, además, puede servir de señal de alerta acerca de la probabilidad de que el agua presente contaminación también de carácter microbiológico patógeno e indeseable. El ión cloruro es altamente corrosivo y da lugar a deterioros y picaduras en tuberías y sistemas de distribución de aguas, así como equipos industriales que operen con aguas ricas en cloruros; así mismo, y en función de su contenido, pH del agua y otros iones presentes en ella, pueden degradar los hormigones.

❖ INTERFERENCIAS

Sustancias en cantidades normalmente encontradas en aguas no interfieren.

Los iones bromuros, yoduros y cianuros son medidos como equivalentes de la concentración de cloruros.

Los iones sulfuros, tiosulfatos y sulfitos afectan la determinación pero puede ser eliminados por tratamiento con peróxido.

Ortofosfato en concentraciones mayores a 25mg/L, produce precipitados de fosfato de plata. Hierro en concentraciones mayores a 10mg/L, enmascara el punto final de la titulación.

❖ PROCEDIMIENTO

Titulación de la solución estándar de nitrato de plata.

a) Tomar en un Erlenmeyer de 250mL, 20mL de la solución estándar de cloruro de sodio (anexo1: 7.2 punto 2). Diluir a 100mL. Agregar 1mL de solución indicadora. Valorar la solución de nitrato de plata hasta un punto final de color amarillo-rosado.

Determinación.

- a) Tomar en un Erlenmeyer de 250mL, 100mL de muestra o una alícuota diluida a 100mL.
- b) Agregar 1mL de solución indicadora. Titular con solución estándar de nitrato de plata, hasta color amarillo-rosado como punto final como muestra la figura 40. Titular siempre un blanco de agua destilada, en las mismas condiciones.



Fig. 38 y 39. Muestras de agua para determinar cloruros.



Fig.40. Punto final de la titulación.

2.6. MÉTODOS INSTRUMENTALES

2.6.1. DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de arsénico total mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

Este método, es aplicable para la determinación del contenido de arsénico, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

Esta normativa técnica se usa para determinar arsénico en aguas y efluentes industriales en el rango de 0.001mg/L a 0.050mg/L, es posible determinar mayores o menores concentraciones por dilución o concentración de la muestra respectivamente. Limite de detección 0.1ug/L.

REFERENCIAS NORMATIVAS

NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

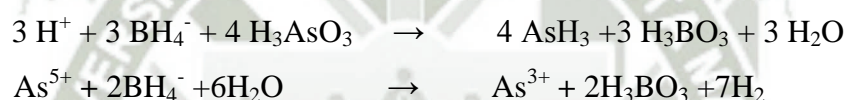
NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry - 3114 B, C.

❖ PRINCIPIO.

El arsénico presente en una fracción de muestra previamente digerida, es reducido a arsina mediante reacción con borohidruro de sodio en medio ácido. La arsina generada es conducida por un gas de arrastre hacia una celda de cuarzo posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La celda se encuentra a una temperatura aproximada de 1000°C. La arsina en estas condiciones y a través de mecanismos combinados (descomposición térmica y reacciones con radicales hidrógeno) es atomizada.



La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de As, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

La muestra es digerida para reducir la interferencia por materia orgánica y convertir todo el metal a una forma libre determinable por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) a 193.7nm.

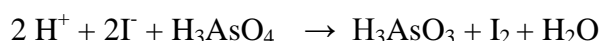
El arsénico es medido previa conversión del mismo al hidruro volátil (AsH_3) por reducción con borohidruro de sodio en solución ácida. Este hidruro es transportado hacia una celda de cuarzo caliente donde es atomizado.

Si existe arsénico en estado de oxidación V para generar el hidruro este debe primero reducirse al estado de oxidación III, esto hace que la sensibilidad decrezca levemente.

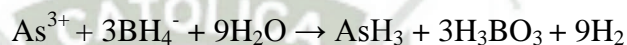
Por esto previamente debe convertirse todo el arsénico presente al estado de oxidación III con yoduro de sodio o potasio.



Reducción de As^{5+} a As^{3+}



Seguido de la reducción del As (III) a arsina.



El contenido de arsénico se determina mediante una curva de calibración.

❖ MUESTREO Y PRESERVACION

Recolectar en frasco de polietileno de alta densidad de 1L de capacidad de cierre hermético. Ajustar a $\text{pH} < 2$ con ácido nítrico. Analizar antes de 6 meses.

❖ PROCEDIMIENTO

Digestión de la muestra.

- a) Homogeneizar la muestra. Si se dispone de una estimación del contenido total de arsénico en la muestra realizar una toma con pipeta aforada tal que la solución final esté en el rango de medida. La toma mínima a realizar será de 5.00mL, en el caso de muestras muy concentradas diluirlas luego de la digestión. En el caso de estimar un contenido de arsénico menor a 0.001mg/L, y de ser necesario, concentrar la muestra durante la digestión.

Transferir la toma a un Erlenmeyer de 100 - 125mL. Paralelamente se realiza un blanco de digestión sustituyendo la muestra por agua destilada.

NOTA: Si las características físicas de la muestra son tales que no se puede realizar una toma representativa de la misma con pipeta aforada, se realiza una toma en peso.

- b) Agregar 5mL de HNO_3 . Calentar en una plancha calefactora tal que se obtenga una ebullición leve, concentrar al menor volumen tal que no ocurra precipitación. Si es necesario agregar más ácido y seguir calentando hasta obtener una solución clara. No permitir que la solución se seque durante el calentamiento.

Puede quedar un pequeño precipitado no soluble en agua que es luego filtrado. En caso de que la digestión con HNO_3 no sea suficiente, usar mezcla de ácidos (sulfúrico y/o clorhídrico). En este caso la medida se realizará por adiciones estándar.

- c) Lavar el Erlenmeyer con agua, si es necesario filtrar con papel de filtro lavando abundantemente el precipitado, y recoger el filtrado en un matraz aforado. Dejar enfriar a temperatura ambiente y llevar a volumen con agua destilada, homogenizar.
- d) Agregar KI 20% (anexo1: 7.5 punto 7), tal que su concentración final sea del 1%, esperar 15 minutos antes de medir.

❖ CURVA DE CALIBRACIÓN

Preparar soluciones estándar entre 0.001 y 0.050mg/L de arsénico a partir de la solución 4 (anexo 1: 7.5), con el agregado de HNO_3 tal que su concentración final sea el 1%. Agregar también KI 20% (anexo 1: 7.5 punto 7) tal que su concentración final sea del 1%, esperar 15 minutos antes de medir.

Determinación directa

- a) Parámetros instrumentales:

Lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo de arsénico

Longitud de onda: 193.7nm.

Magnitud medida: concentración, altura de pico o área de pico (depende del equipo usado).

b) Realizar la curva de calibración con los estándares de 0.001 a 0.050mg/L.

c) Medir las muestras y blancos.

❖ DETERMINACIÓN POR ADICIONES ESTÁNDAR

a) Parámetros instrumentales:

Lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodo de arsénico.

Longitud de onda: 193.7nm.

Magnitud medida: concentración, altura de pico o área de pico (depende del equipo usado).

b) Realizar una medida aproximada del contenido de arsénico en la muestra (x).

c) Tomar 4 alícuotas iguales de la muestra con pipeta aforada en matraces aforados. En el matraz A aforar con agua destilada. Realizar en los 3 matraces restantes adiciones de solución estándar de arsénico tal que la concentración en el matraz B sea el doble que la concentración en A; en el matraz C el triple y en el D cuatro veces la concentración de A. Tener en cuenta que la suma del contenido de arsénico de la muestra más la adición no supere los 0.050mg/L.

2.6.2. DETERMINACIÓN DE HIERRO POR MEDIO DEL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE FENANTROLINA.

El Método de la Fenantrolina consiste en dar un tratamiento a la muestra el cual reduce al hierro a estado ferroso, por ebullición con ácido clorhídrico e hidroxilamina y se trata con 1,10-fenantrolina, hasta obtener un pH entre 3.2 a 3.3 dando la

formación de un complejo rojo-naranja, siendo este un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de hierro ferroso; la solución coloreada obedece a la ley de Lambert y Beer. ESPECTROFOTOMETRO PERKIN ELMER UV-VIS 190-900nm, para utilizarlo a una longitud de onda de 510nm.



Fig. 41 y 42. Espectrofotómetro UV-VIS 190-900 utilizado para determinar hierro.

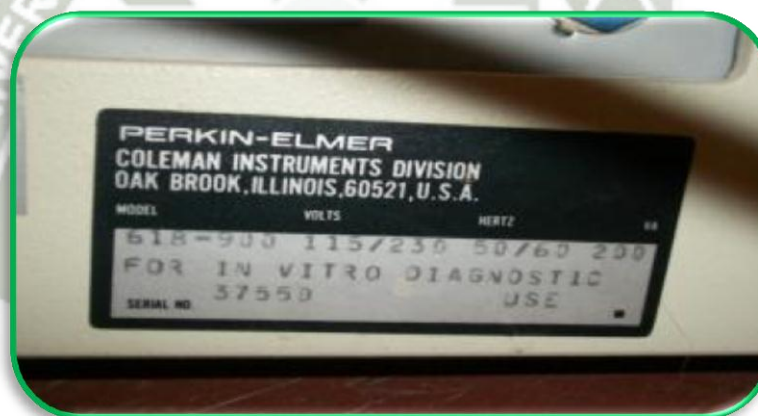


Fig. 43. Datos del espectrofotómetro.

FUNDAMENTO: Se forma un complejo de hierro (II) con 1,10-fenantrolina $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, y con un espectrofotómetro se mide la absorbancia de esta solución colorida. Se grafica el espectro para determinar el máximo de absorción. Se añade hidroxilamina (como clorhidrato para aumentar la solubilidad) para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} y mantenerlo en este estado.

Aguas con pH entre 6 y 8 pueden presentar concentraciones de hasta 50mg/L

ECUACIONES:

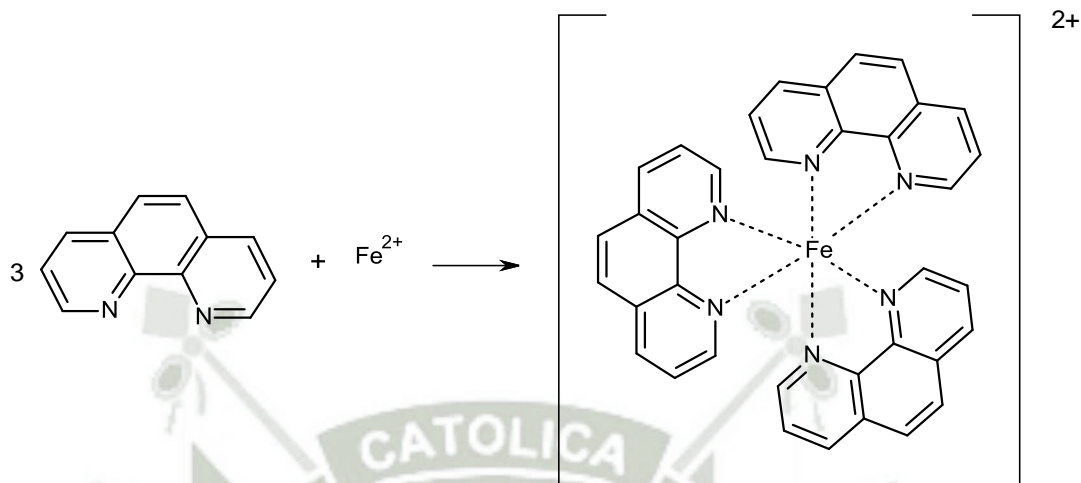


Fig. 44. Complejo de hierro con 1,10-fenantrolina.

❖ INTERFERENCIAS

Interfieren los agentes oxidantes fuertes: cianuros, nitritos, y fosfatos, cromo, zinc. El bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata precipitan la fenantrolina.

El calentamiento inicial con ácido convierte los polifosfatos a ortofosfatos y remueve el cianuro y el nitrito que de alguna manera podrían interferir. La adición de la hidroxilamina en exceso elimina los errores causados por las excesivas concentraciones de agentes oxidantes fuertes. En presencia de iones de metales interferentes se debe añadir fenantrolina en exceso.

❖ CONCENTRACIÓN MÍNIMA DETECTABLE

Concentración total, disuelto o ión ferroso entre 0.02mg/L y 4.0mg/L puede ser determinado directamente y, concentraciones altas pueden ser determinadas por el uso de muestras más pequeñas o diluciones. La cantidad mínima detectable es 50ug/L con un espectrofotómetro a 510nm con una celda de 1cm.



Fig. 45 y 46. Equipos para ataque de muestras.



Fig. 47. Patrones para hierro.



CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. RECOLECCION DE LA MUESTRA

Las muestras de agua fueron recolectadas en el río Coline que inicia su cauce en la zona alta de la provincia de Sánchez Cerro de la jurisdicción del distrito de Coalaque Región Moquegua y es producto de los deshielos de las zonas alto andinas.



Fig. 48. Provincia General Sánchez Cerro Región Moquegua.

La toma de muestra se realizó en el mes de enero lo que correspondería al tiempo de lluvia y para estiaje se realizó en el mes de mayo siendo ambas complicadas debido a la zona accidentada que presenta el río Coline en su trayectoria.

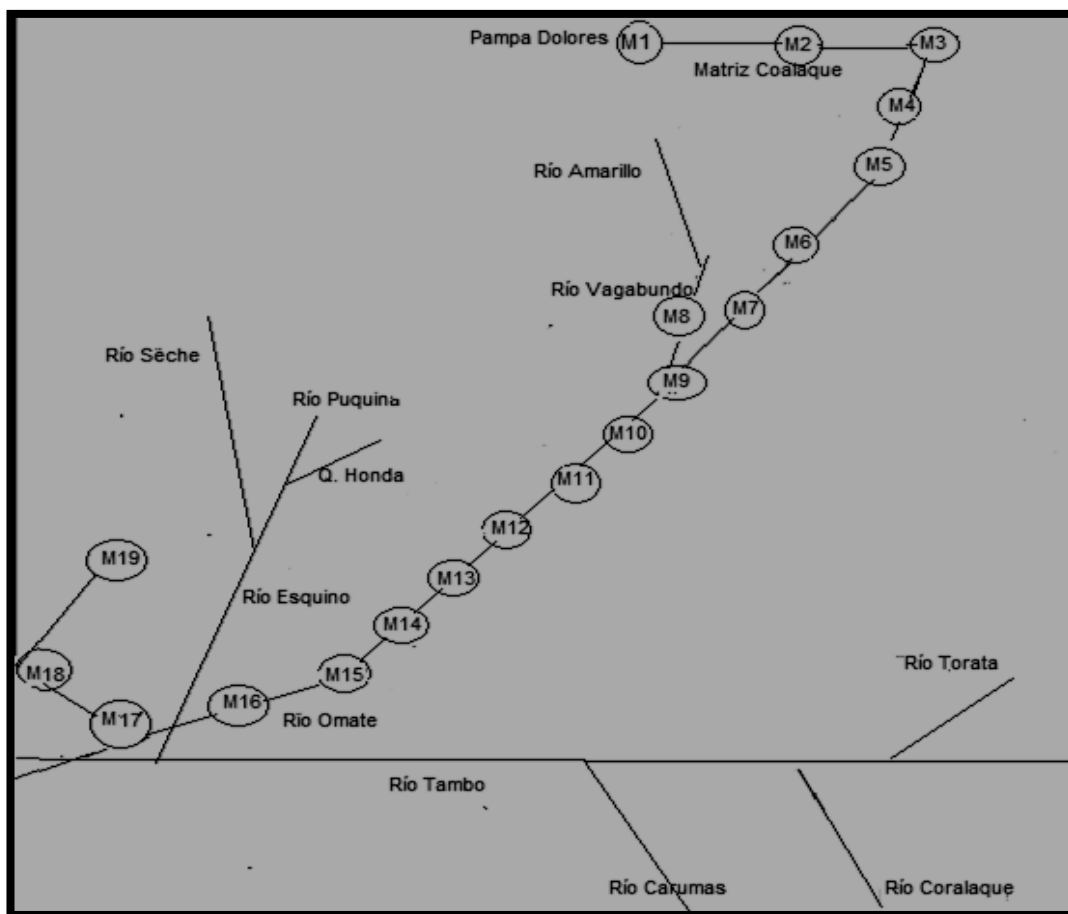


Fig. 49. Puntos de muestreo.

3.2. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS DE LAS AGUAS DEL RÍO COLINE.

TABLA 7: TIEMPO DE ESTIAJE

MUESTRA	TSD mg/L como CaCO ₃	pH	DUREZA TOTAL mg/L como CaCO ₃	ALCALINID AD mg/L como CaCO ₃	CLORUROS mg/L como Cl ⁻
M-1 Pampa Dolores.	58.55	6.70	42.00	34.00	7.44
M-2 Matriz Coalaque-Coline.	2328.00	6.00	352.00	178.00	1215.81
M-3 a 11km. de Omate.	1069.20	4.50	252.00	0.00	679.19

M-4 San Francisco a 10.5Km. de Omate.	119.50	6.60	78.00	56.00	34.76
M-5 Cerro Huacalune a 10Km. de Omate	643.20	6.50	224.00	18.00	299.70
M-6 Cerro Cunujando a 9Km. de Omate	168.00	6.50	94.00	34.00	79.80
M-7 Mallaja a 8km. de Omate.	760.80	4.00	192.00	0.00	361.05
M-8 afloramiento aguas termales río Vagabundo	217.20	6.60	116.00	18.00	113.85
M-9 Colohuache a 7km.de Omate	252.00	6.50	88.00	18.00	140.09
M-10 La Guisa a 6.1km. de Omate	3084.00	7.70	145.00	366.00	1656.31
M-11 Cerro Coilandra a 5Km. de Omate	2316.00	7.50	1210.00	250.00	1246.67
M-12 Cerro Coilamore a 4Km. de Omate	2340.00	7.20	1416.00	298.00	1024.99
M-13 Cerro Yanarico a 3Km. de Omate	1176.00	6.50	700.00	76.00	508.24
M-14 a 2km. de Omate.	388.80	5.00	314.00	0.00	187.27
M-15 a 1km. de Omate.	588.00	7.00	282.00	26.00	291.18
M-16 (Omate)	193.20	7.50	242.00	52.00	68.45
M-17(Cruce	231.50	6.50	84.00	16.00	80.86

APACCOUNE)					
M-18 (Carabaya)	170.40	7.40	130.00	32.00	90.80
M-19 (Campamento)	52.10	6.70	30.00	34.00	6.74

TABLA 8: TIEMPO DE LLUVIA

MUESTRA	TSD mg/L como CaCO₃	pH	DUREZA TOTAL mg/L como CaCO₃	ALCALINID AD mg/L como CaCO₃	CLORUROS mg/L como Cl⁻
M-1 Pampa Dolores.	14.40	6.22	5.00	0.00	8.33
M-2 Matriz Coalaque-Coline.	2376.00	6.50	20.00	15.00	121.33
M-3 a 11km. de Omate.	252.00	6.09	80.00	15.00	122.01
M-4 San Francisco a 10.5Km. de Omate.	49.20	6.18	5.00	5.00	25.18
M-5 Cerro Huacalune a 10Km. de Omate	144.00	6.23	10.00	0.00	79.45
M-6 Cerro Cunujando a 9Km. de Omate	39.60	6.01	6.00	13.00	22.34
M-7 Mallaja a 8km. de Omate.	27.60	5.90	20.00	6.00	13.48
M-8 afloramiento aguas termales rio Vagabundo	18.00	6.31	12.00	0.00	9.93
M-9 Colohuache a 7km.de Omate	67.20	5.89	0.00	20.00	28.73
M-10 La Guisa a 6.1km. de Omate	523.20	6.90	25.00	50.00	284.45

M-11 Cerro Coilandra a 5Km. de Omate	321.60	6.81	50.00	21.00	198.62
M-12 Cerro Coilamore a 4Km. de Omate	466.80	6.81	105.00	10.00	319.91
M-13 Cerro Yanarico a 3Km. de Omate	250.80	6.50	38.00	0.00	86.89
M-14 a 2km. de Omate.	81.60	6.31	27.00	0.00	43.98
M-15 a 1km. de Omate.	160.80	6.33	38.00	30.00	90.09
M-16 (Omate)	120.00	6.11	12.00	14.00	56.75
M-17(Cruce APACCOUNE)	52.80	5.89	2.00	0.00	34.76
M-18 (Carabaya)	30.00	6.13	12.00	20.00	3.90
M-19 (Campamento)	18.00	6.00	0.00	2.00	8.87

❖ RESULTADOS PARA TSD

En temporada de lluvias el gran caudal de agua hace que estas discurran aumentando la turbidez de la misma es decir los sólidos suspendidos pero baja en sólidos disueltos lo que representa menor alcalinidad, dureza, cloruros, sulfatos, sodio, potasio, calcio, magnesio, contaminación por agentes químicos disueltos pero incremento en la contaminación del hierro insoluble por una abrasión del terreno y en las zonas donde hay depósitos férricos que se encuentran en el cauce del río.

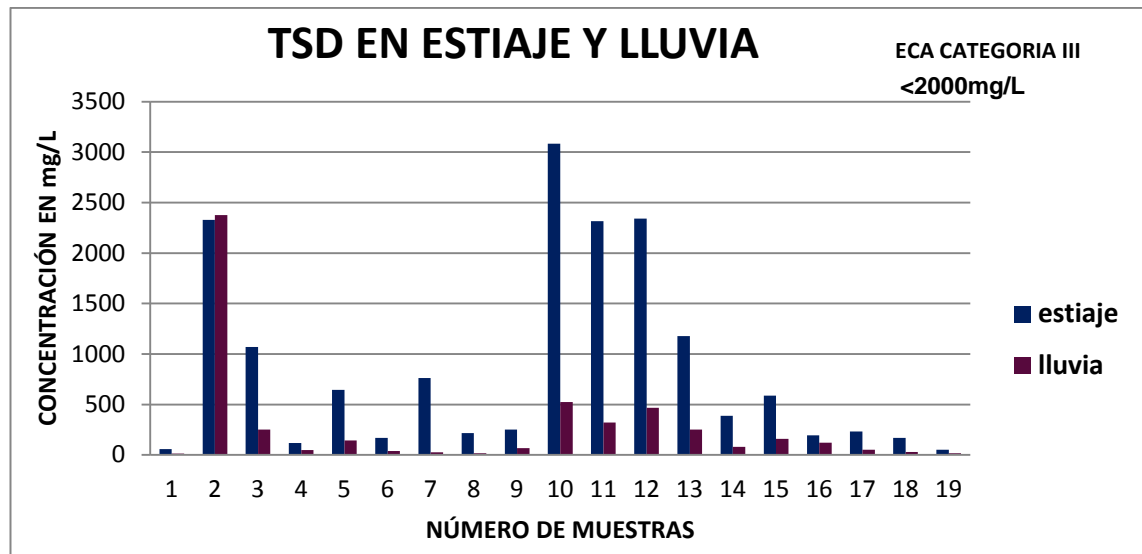


FIGURA 50. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE SÓLIDOS DISUELTOS EN ESTIAJE Y LLUVIA.

La cantidad del total de sólidos disueltos como podemos apreciar en la tabla 7 presentan como concentración mínimo 52.10mg/L y máximo 3084.00mg/L, esto nos indica el grado de salinidad que presentan las aguas del río Coline y también podemos ver que en ciertas partes del cauce presentan baja salinidad que si cumplen los ECA.

Los sólidos disueltos pueden afectar adversamente la calidad de agua o un efluente de varias formas; por ejemplo para el consumo humano, con un alto contenido de sólidos disueltos, son por lo general de mal agrado para el paladar y pueden inducir una reacción fisiológica adversa en el consumidor. Por ésta razón los análisis de sólidos disueltos son también importantes como indicadores de la efectividad de los procesos de tratamiento químico y físico de aguas para consumo. En el gráfico se muestra la variación del TSD en los puntos de evaluación para ambas temporadas, siendo mayor en la temporada de estiaje por la mayor permanencia del agua para disolver las sales presentes a su paso es así la muestra 10 que pertenece a La Guisa que se encuentra a 6.1Km. de Omate presenta mayor concentración del TSD. En la temporada de lluvia tabla 8, la mayor concentración se encuentra en la matriz Coalaque-Coline probablemente por presencia de sales solubles en el lugar.

Son contribuciones importantes el paso del agua por terrenos salitrosos que en época de lluvia la velocidad de paso no disuelve muy rápidamente el suelo y la extracción de las sales de capas inferiores de la tierra se hace casi nula y por tanto hay poco aporte salino pero en estiaje la velocidad del flujo de agua es pequeño, hay mayor tiempo de permanencia y extracción salina en la zona.

El efecto de la salinidad en los ríos de la costa sur y su incremento en época de estiaje deviene en mejorar la calidad del agua mejorando el entubado, cementado u otro que ubicados en zonas de gran aporte salino haga bajar el contenido salino total aguas abajo.

Una salinidad elevada en el suelo dificulta la absorción de agua por las plantas y disminuye el rendimiento.

❖ **RESULTADOS PARA pH**

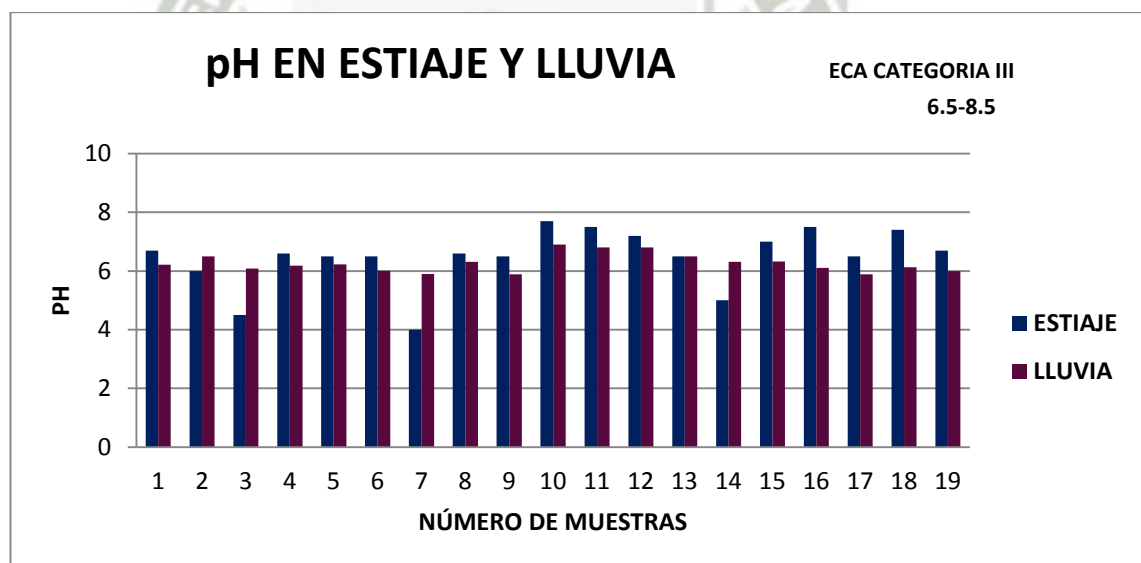


FIGURA 51. COMPARACIÓN DE pH EN EPOCA DE ESTIAJE Y LLUVIA.

Las aguas del río Coline se mantienen en condición relativamente ácida el pH tiene valores que se encuentran fuera del rango de 6.5 a 8.5 según los ECA aprobados por el D.S. N° 002-2008-MINAM, considerando como usos primordiales el abastecimiento doméstico y actividad agrícola. Estos valores se consideran de

referencia para el caso de contaminación ambiental por razones industriales o mineras en el presente caso se está considerando factores estrictamente naturales.

En la temporada de estiaje como se puede observar en la tabla 7, presenta una tendencia ácida a tenuemente alcalina. Los valores se encuentran entre 4.0 y 7.7 en la muestra 7 Mallaja a 8km. de Omate y 10 La Guisa a 6.1km. de la misma. En el tiempo de lluvia como muestra la tabla 8, el pH de las aguas evaluadas tienen una tendencia ligeramente ácida con valores mínimos de 5.89 en la muestra 9 Colohuache a 7Km. de Omate, y máximo 6.90 en el punto 10 La Guisa a 6.1Km. de Omate, valores encontrados a lo largo del río Coline.

❖ RESULTADOS PARA DUREZA TOTAL



FIGURA 52. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE DUREZA TOTAL EN ESTIAJE Y LLUVIA.

Las aguas del río Coline en la temporada de estiaje, presentan en muchos puntos de muestreo aguas muy duras lo que significa que son altamente incrustantes, dureza como 1416.00mg/L en la muestra 12 a 4Km. de Omate seguido por los puntos Coilandra y Yanarico así como también aguas muy blandas como por ejemplo 30.00mg/L en la muestra 19 donde se encuentra el campamento; son consideradas

corrosivas pero en general son aguas duras pues en su trayecto van disolviendo sales que aportan dureza. En la época de lluvia las concentraciones de dureza son bajas a causa del incremento del caudal del río no disolviendo las sales del terreno que confieren dureza a las aguas.

Natural es la dureza baja en zonas donde se produce los deshielos y se nota valores iguales en la salinidad del agua del río salvo las zonas donde se produce contaminación por la calidad de los suelos.

La figura 52 muestra claramente la diferencia entre ambas temporadas siendo evidente que en estiaje la dureza es mayor.

❖ **RESULTADOS PARA ALCALINIDAD TOTAL**

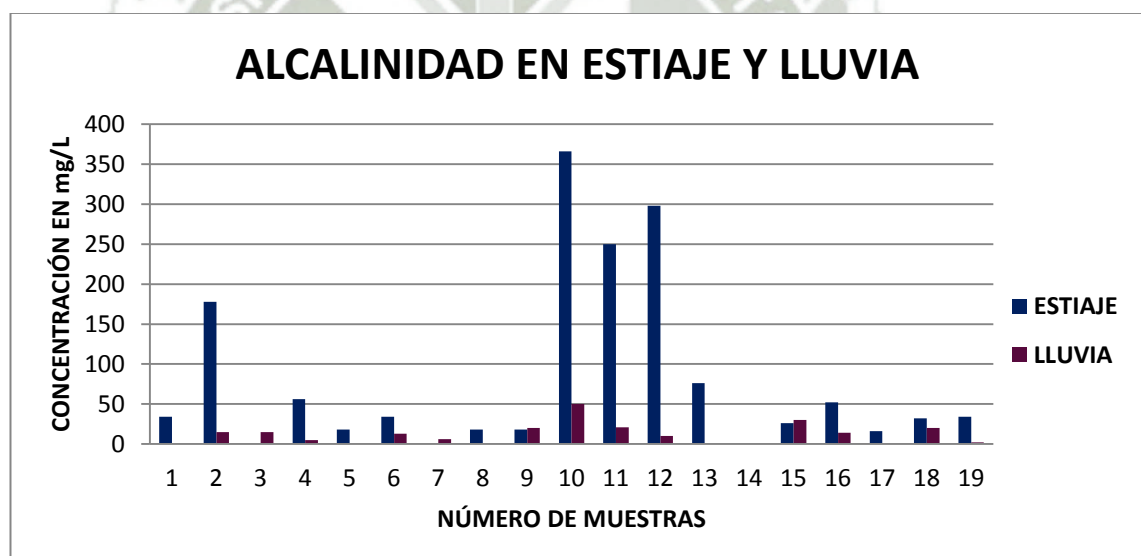


FIGURA 53. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ALCALINIDAD EN ESTIAJE Y LLUVIA.

Como podemos apreciar en la figura 53 la alcalinidad es mayor en la temporada de estiaje con valores elevados en sales disueltas en la trayectoria, disminuye la velocidad del agua y se incrementa el lavado del terreno y por tanto la alcalinidad se eleva ya que aumenta la disolución del gas carbónico atmosférico en el agua y hace

que este influya en la disolución del carbonato de calcio del terreno convirtiéndolo en bicarbonato de calcio y por tal razón la alcalinidad de bicarbonatos es mayor. Se suma la disolución del gas carbónico por flujo turbulento del agua y la temperatura en la zona de deshielo.

La tabla 7 muestra que la mayor concentración se encuentra en el punto 10 que corresponde a La Guisa que está a 6.1Km. de Omate.

En la época de lluvia observada en la tabla 8, la alcalinidad disminuye pues el agua discurre rápidamente no llegando a disolver las sales presentes en el suelo pero siempre el punto 10 mantiene la mayor concentración de alcalinidad a lo largo del río Coline.

Un exceso de alcalinidad es perjudicial, el riego con estas aguas puede limitar el buen desarrollo de las plantas por cuanto la dureza soluble del agua se convierte en dureza precipitada en forma de carbonato de calcio el cual no es absorbida por las raíces de la planta y ayuda en este proceso la temperatura del suelo condicionada por la del aire.

❖ RESULTADOS PARA CLORUROS

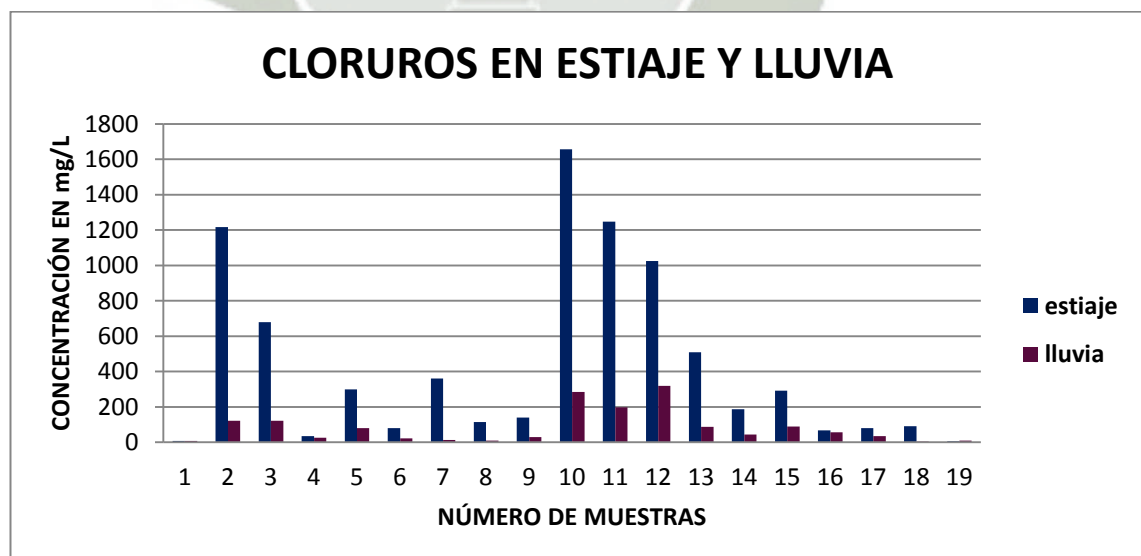


FIGURA 54. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE CLORUROS EN ESTIAJE Y LLUVIA.

En la figura 54 podemos observar resultados muy marcados, en la temporada de estiaje que corresponde a la muestra 10 La Guisa a 6.1km. de Omate donde hay mayor concentración de cloruros por similitud al caso de la alcalinidad sin producirse reacción alguna hay un incremento por permanencia de las aguas en substratos donde se lava el terreno con mayor facilidad y ocurre concentración salina.

En la época de lluvia disminuyendo drásticamente como se observa en la tabla 8, por incremento en la velocidad de paso del agua por el terreno, la cantidad del caudal del río que dispersa las sales disueltas y por tanto la de cloruros.

Un contenido elevado de cloruros afecta el crecimiento vegetal; los cultivos menos tolerantes a la salinidad son habitualmente también los más sensibles a la presencia de cloruros en el agua de riego y el suelo.

- **CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ARSÉNICO TOTAL.**

TABLA 9. PATRONES DE ARSÉNICO.

CONCENTRACIÓN (ug/L)	ABSORBANCIA
0.00	0.00
10.00	0.02
20.00	0.05
30.00	0.07
35.00	0.09
40.00	0.10
45.00	0.11
50.00	0.13

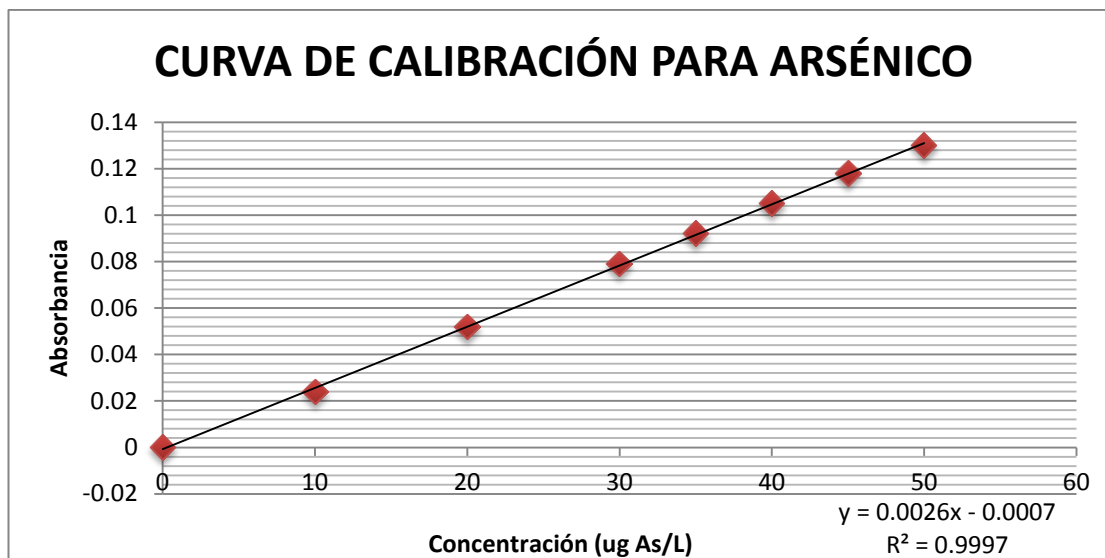


FIGURA 55. CURVA DE CALIBRACION ARSÉNICO.

- **CURVA DE CALIBRACIÓN PARA HIERRO TOTAL.**

TABLA 10. PATRONES HIERRO DE 0.00 - 1.50mg/L.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
blanco	0.00
0.05	0.01
0.20	0.04
0.40	0.08
0.60	0.11
0.80	0.15
1.00	0.19
1.50	0.29

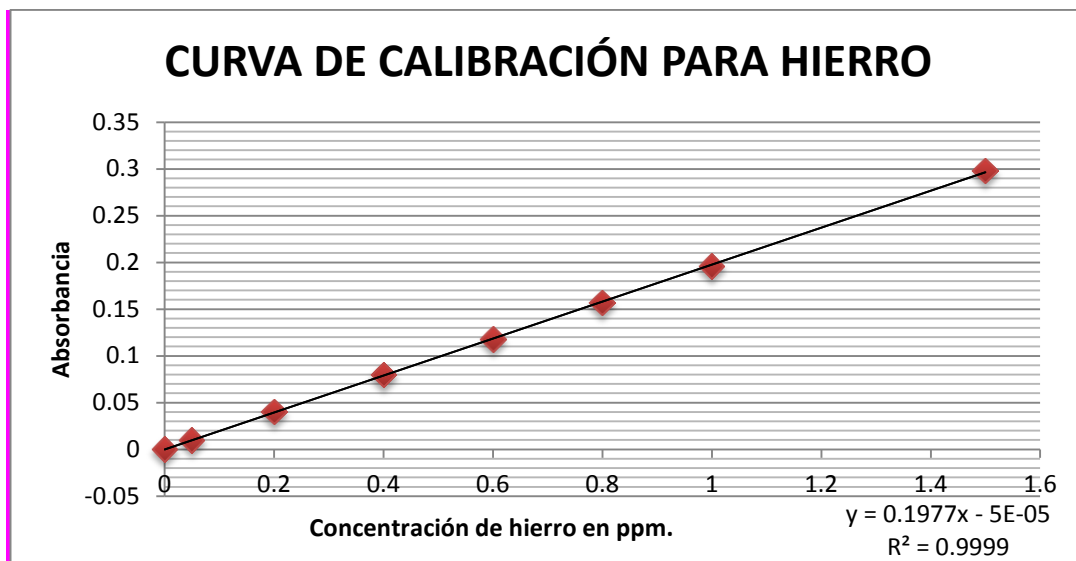


FIGURA 56. CURVA PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO 0.00 - 1.50mg/L

TABLA 11. PATRONES HIERRO DE 2.00 - 10.00mg/L.

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
0.00	0.00
2.00	0.35
4.00	0.70
6.00	1.05
8.00	1.44
10.00	1.80

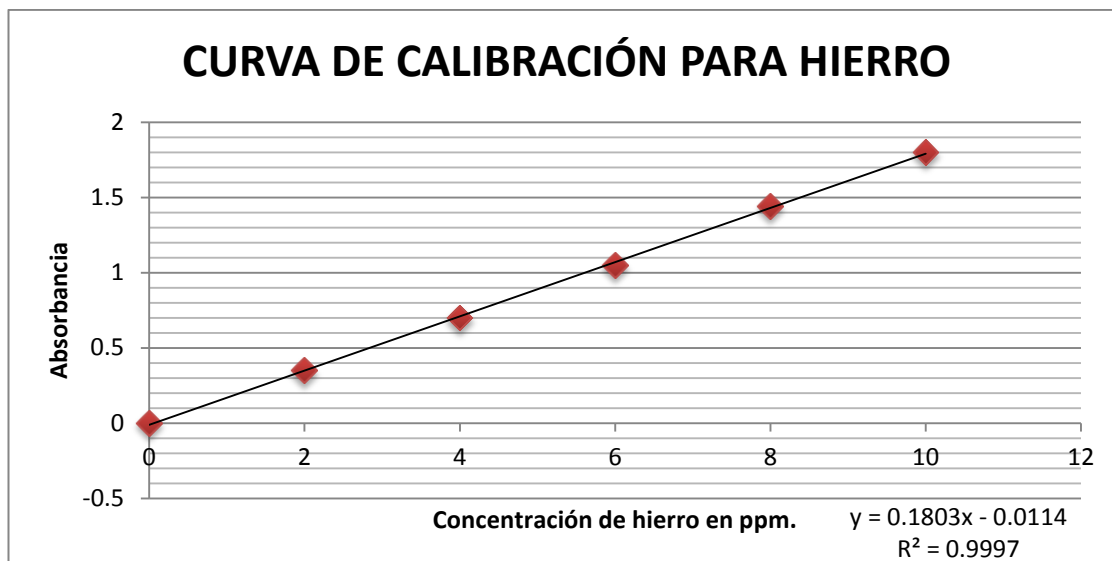


FIGURA 57. CURVA PARA HIERRO DE 2.00 – 10.00mg/L.

❖ **TABLA 12: RESULTADOS DE ARSÉNICO TOTAL, HIERRO TOTAL Y ÁCIDO SULFHÍDRICO EN LAS AGUAS DEL RÍO COLINE. TIEMPO DE ESTIAJE.**

MUESTRA	ARSÉNICO mg/L	SULFURO DE HIDRÓGENO mg/L	HIERRO mg/L
M-1 Pampa Dolores.	0.54	0.30	2.38
M-2 Matriz Coalaque- Coline.	0.73	0.50	3.00
M-3 a 11km. de Omate.	0.97	0.50	0.42
M-4 San Francisco a 10.5Km. de Omate.	1.82	1.00	0.00
M-5 Cerro Huacalune a 10Km. de Omate	3.61	2.00	0.00
M-6 Cerro Cunujando a 9Km. de Omate	9.93	2.00	0.00
M-7 Mallaja a 8km. de Omate.	11.83	5.00	0.43

M-8 afloramiento aguas termales río Vagabundo	23.52	10.00	2.10
M-9 Colohuache a 7km.de Omate	12.50	5.00	0.00
M-10 La Guisa a 6.1km. de Omate	5.75	2.00	0.00
M-11 Cerro Coilandra a 5Km. de Omate	2.74	0,80	1.23
M-12 Cerro Coilamore a 4Km. de Omate	1.22	1.00	0.00
M-13 Cerro Yanarico a 3Km. de Omate	2.39	0.80	0.00
M-14 a 2km. de Omate.	0.13	0.30	0.46
M-15 a 1km. de Omate.	1.83	0.10	0.05
M-16 (Omate)	1.24	0.50	0.00
M-17(Cruce APACCOUNE)	0.53	0.80	1.50
M-18 (Carabaya)	0.79	0.30	0.00
M-19 (Campamento)	0.32	0.10	0.00

TABLA 13: TIEMPO DE LLUVIA

MUESTRA	ARSÉNICO mg/L	SULFURO DE HIDRÓGENO mg/L	HIERRO mg/L
M-1 Pampa Dolores.	0.00	0.00	0.22
M-2 Matriz Coalaque- Coline.	0.00	0.10	0.76
M-3 a 11km. de Omate.	0.10	0.00	0.33
M-4 San Francisco a 10.5Km. de Omate.	0.02	0.30	1.11

M-5 Cerro Huacalune a 10Km. de Omate	0.20	0.10	2.13
M-6 Cerro Cunujando a 9Km. de Omate	0.30	0.50	0.78
M-7 Mallaja a 8km. de Omate.	0.00	2.00	0.34
M-8 afloramiento aguas termales río Vagabundo	0.00	5.00	0.10
M-9 Colohuache a 7km.de Omate	1.20	2.00	0.09
M-10 La Guisa a 6.1km. de Omate	0.40	1.00	0.03
M-11 Cerro Coilandra a 5Km. de Omate	0.04	0.30	0.24
M-12 Cerro Coilamore a 4Km. de Omate	0.01	0.80	0.56
M-13 Cerro Yanarico a 3Km. de Omate	0.00	0.30	0.09
M-14 a 2km. de Omate.	0.10	0.10	0.63
M-15 a 1km. de Omate.	0.20	0.00	0.22
M-16 (Omate)	0.00	0.10	0.11
M-17(Cruce APACCOUNE)	0.10	0.10	0.23
M-18 (Carabaya)	0.03	0.10	0.98
M-19 (Campamento)	0.04	0.00	0.15

❖ RESULTADOS PARA ARSÉNICO TOTAL.

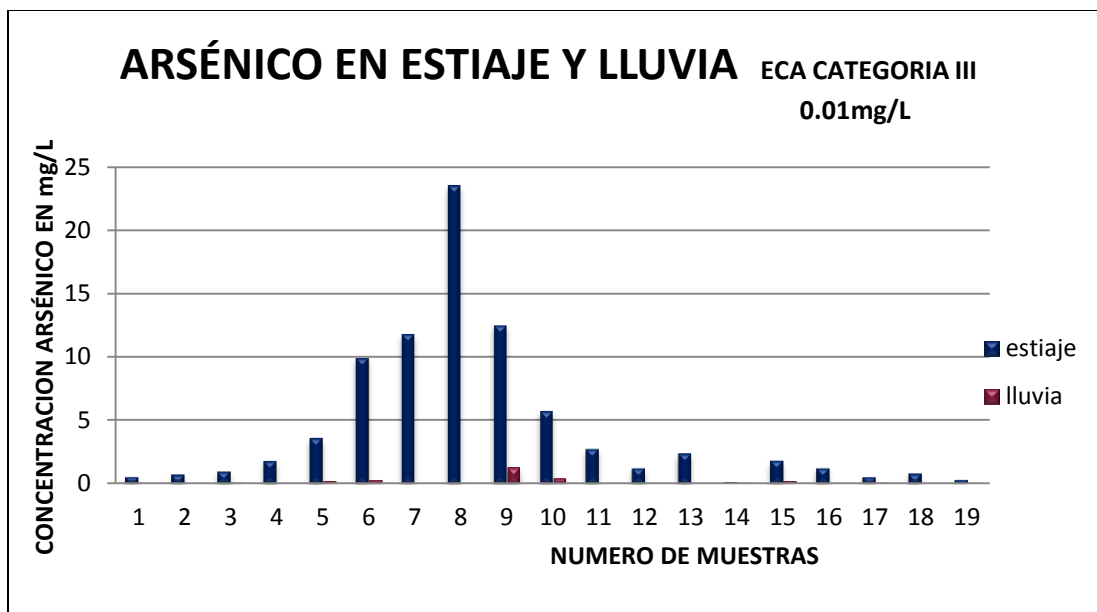


FIGURA 58. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO TOTAL EN ESTIAJE Y LLUVIA.

La mayor concentración de arsénico se encuentra en la temporada de estiaje tabla 12, especialmente en las zonas con influencia volcánica y donde se encuentran las aguas termales como es el río Vagabundo muestra 8 y sus alrededores; durante la época de lluvia (tabla 13), se observa un descenso al mínimo con valores que se encuentran no totalmente solo parcialmente dentro de los ECA.

Los aportes importantes del arsénico son las aguas de manantiales que pasan por capas subterráneas de fuerte influencia magmática y que tienen gran influencia volcánica al producirse el calentamiento del agua que tiene alto contenido de gas carbónico disuelto debido a la presión del agua filtrada desde los picos de las montañas, paso por capas calientes de la zona volcánica, disolución de sulfuros de hierro y arsénico como de otros elementos dando origen al hierro (II) soluble, arsénico soluble en su estado de valencia (III) y generación de ácido sulfhídrico.

La actividad volcánica genera gran desprendimiento de cenizas las que incrementan la contaminación de los suelos que son lavados por acción de las lluvias, viento y son

aportantes de contaminantes en las aguas de los ríos formados en zonas de este origen y que corresponde al río Coline.

Este factor es relevante y la razón del contenido de arsénico en toda la región sur del país. Se observa una tendencia a incremento notable en la época de estiaje por la cantidad pequeña de flujo de agua y se nota el aporte importante de los manantiales que son ricos en arsénico por los factores anotados líneas arriba.

❖ **RESULTADOS PARA ÁCIDO SULFHÍDRICO.**



FIGURA 59. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN ESTIAJE Y LLUVIA.

En la temporada de lluvia tabla 13, en todos los puntos de evaluación, se encontraron valores de 0.00 a 5.00mg/L este corresponde a la muestra 8 río Vagabundo donde se ubica el afloramiento de las aguas termales lo que explicaría la concentración elevada de ácido sulfhídrico, mientras que en estiaje como se puede observar en la tabla 12, corresponde al mismo lugar, la figura 59 ilustra este punto con un máximo de 10.00mg/L por la constante emanación de éste.

Se debe de señalar que los valores encontrados en ambas temporadas, están por encima de los ECA D.S N° 002-20008-MINAM, categoría III cuyo valor es 0.05mg/L.

Otro mecanismo de formación de los sulfuros es por la acción bacteriana anaeróbica sobre sulfatos o materia orgánica proteica con contenido en aminoácidos como cistina, cisteína, etc., las aguas que contengan este contaminante se hacen más tóxicas a pH ácido.

Los valores de sulfuros encontrados en la temporada de estiaje, están influenciados por la poca dilución del agua de los manantiales que tienen un contenido de minerales descompuestos.

❖ RESULTADOS PARA HIERRO TOTAL

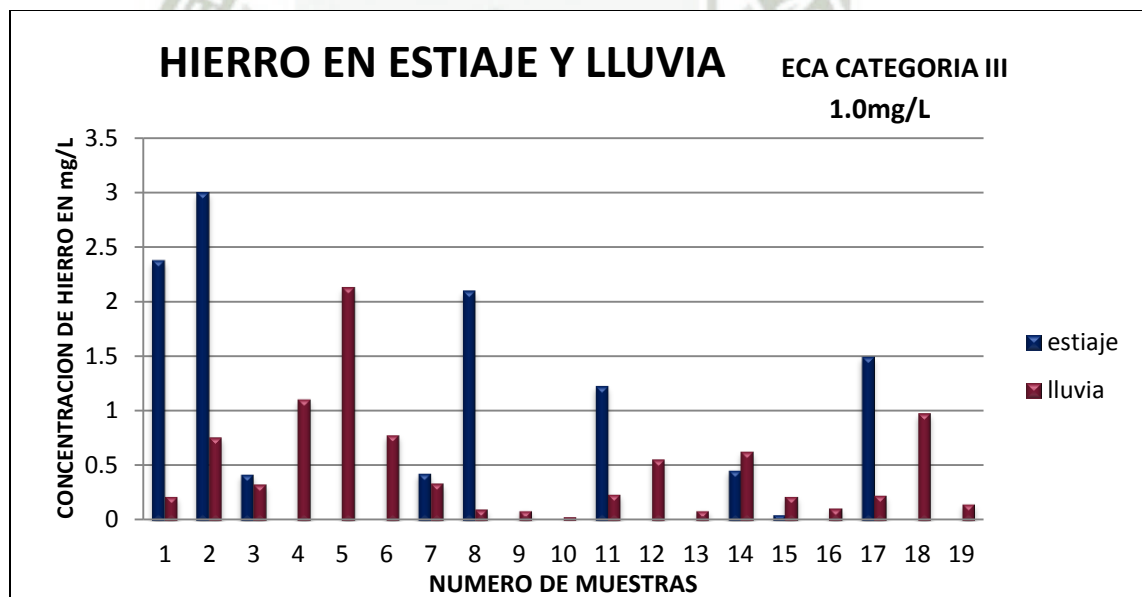


FIGURA 60. COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE HIERRO TOTAL EN ESTIAJE Y LLUVIA.

Pareciera que la contaminación por hierro insoluble deja de tener importancia pero debemos tomar en cuenta que estos forman hidratos que se convierten

paulatinamente en hidróxidos y tienen un efecto mordiente o astringente en las raíces de la planta y en el terreno haciendo lento el proceso de absorción por la planta.

Las concentraciones máximas sobre 19 muestras de Fe total a consecuencia de la disolución de estas sales como se puede observar en las tablas 12 y 13 en la temporada de estiaje y lluvia fueron de: 3.00mg/L en Matriz Coalaque-Coline así como 2.13mg/L muestra 5 a 10Km. de Omate y mínimas 0.00mg/L en varios puntos de muestreo; 0.03mg/L La Guisa a 6.1Km. de Omate respectivamente, que se encuentran prácticamente dentro de los ECA.

Los valores de hierro como Fe^{+2} y Fe^{+3} se determinaron en forma directa y salieron negativos siendo necesario llevar las muestras a evaporación, ataque con ácido nítrico y luego con clorhídrico para posteriormente evaluar el contenido de hierro que es el que se ha determinado en las muestras y que se interpreta como hierro (III) que en forma de hematita no se solubiliza en el agua pero se mantiene en suspensión y se interpreta como el hierro arrastrado de las laderas de los cerros con alto contenido de este material. Se hace despreciable el contenido de hierro reactivo con el método de la fenantrolina u otro sino se procede como se ha ejecutado con el objetivo de demostrar el origen del hierro y su influencia en el medio ambiente y su acción lenta pero permanente sobre las aguas, plantas y suelos.

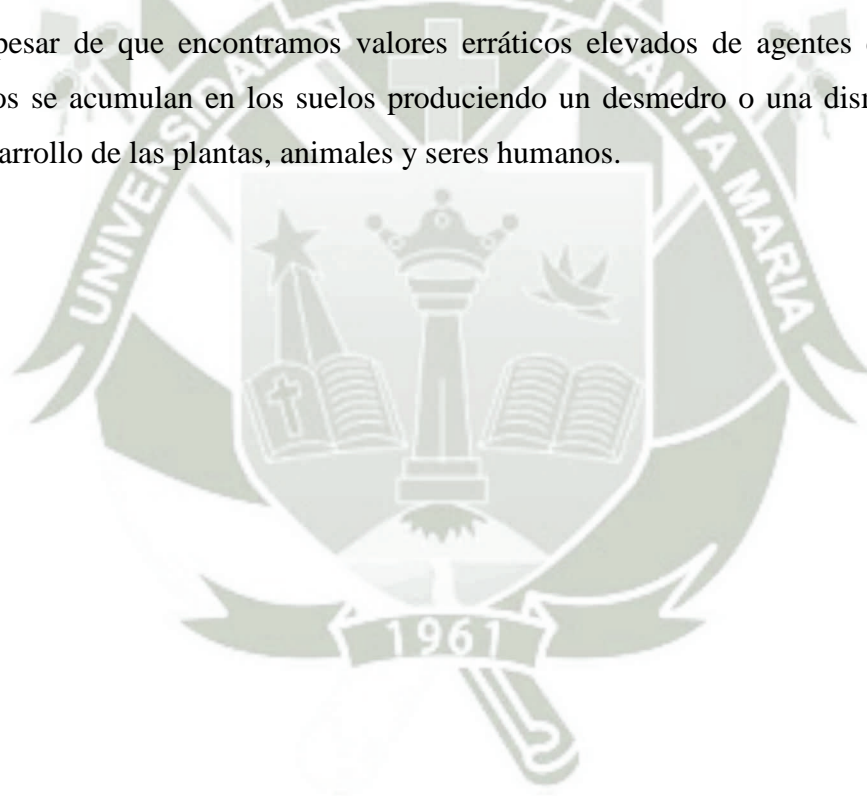
Se apreció un caudal regular de 45Lps., en el mes de mayo pero en el mes de enero soportó un caudal de 650Lps., aproximadamente.

Por consiguiente en el río Coline, se determinó que las aguas termales en la temporada de estiaje y debido al bajo caudal de este contribuían con altas concentraciones de arsénico, hierro y ácido sulfhídrico, afectando la calidad del agua en la toma del río Vagabundo, Colohuache, Mallaja. Sin embargo en la época de lluvia y dependiendo de la cantidad de las precipitaciones se hace nulo el efecto de los contaminantes pero persiste el del hierro de la hematita por la presencia de cerros con alto contenido de este óxido.

Se demostró que en el área de estudio el arsénico, hierro y ácido sulfhídrico se encuentran naturalmente. La intensa alteración hidrotermal es este lugar, producto de la existencia de zonas volcánicas, la liberación de arsénico desde las estructuras mineralizadas el cual es conducido a las aguas subterráneas a través de fallas y fracturas que sirven como conducto del contaminante.

Químicamente el comportamiento de los óxidos de hierro insolubles deja de tener importancia pero debemos tomar en cuenta que estos forman hidratos y logran solubilizarse adicionalmente y los dos tienen un efecto negativo en la calidad del terreno y en el desarrollo de la vida el efecto mordiente en las raíces de la planta y disminuyen la cinética del proceso de absorción por la planta.

A pesar de que encontramos valores erráticos elevados de agentes contaminantes, estos se acumulan en los suelos produciendo un desmedro o una disminución en el desarrollo de las plantas, animales y seres humanos.



4. CONCLUSIONES

1. Según los análisis fisicoquímicos realizados en diferentes puntos del río Coline éstos presentan altas concentraciones de salinidad y cloruros en La Guisa, Matriz Coalaque, Coilandra, Yanarico y la muestra 3 a 11Km. de Omate; así como elevada dureza en Coilandra y Coilamore.
2. Los contaminantes naturales ácido sulfhídrico, hierro y arsénico total en época de estiaje presentan mayor concentración a lo largo del río Coline, en la temporada de lluvia estos tienden a disminuir por el incremento del mismo.
3. Las concentraciones de contaminantes arsénico total y ácido sulfhídrico se encuentran por encima de los LMP y ECA recomendable para aguas categoría III, especialmente en la temporada de estiaje. La concentración de hierro total si cumple con los LMP pero no con los ECA.

En la temporada de lluvia las concentraciones de hierro y arsénico total se encuentran dentro de los LMP a excepción del ácido sulfhídrico; solo el hierro se encuentra dentro de los ECA exceptuando dos puntos.

4. SUGERENCIAS

1. Dar a conocer a través de charlas los resultados de este estudio a la población de las comunidades afectadas, autoridades locales, como alcaldía, Gobierno Regional, al Ministerio de Salud de Moquegua y autoridades nacionales.
2. Realizar análisis de arsénico en cabellos y uñas de los pobladores para conocer el grado de intoxicación por la exposición prolongada al arsénico, a través de la ingesta diaria de agua y de alimentos contaminados, inhalación de aire contaminado y por contacto permanente con los suelos contaminados del área. Los pobladores podrían, desarrollar patología relacionadas con el arsénico.
3. Se recomienda iniciar un estudio sobre la determinación analítica de las especies del arsénico, hierro y ácido sulfhídrico presente en las aguas del río Coline, ya que la toxicidad del arsénico se incrementa considerablemente con la reducción de su estado de oxidación de arsénico (V) a arsénico (III).
4. Canalizar las aguas de los manantiales para que aguas abajo y en la zona de poblado cercano se haga un tratamiento contra los agentes contaminantes y considerar que la condición de temperatura, dureza, alcalinidad son factores que propician la incrustación y los tubos van a sufrir este efecto por tanto considerar que el diámetro del tubo ha de ser de 6" y ser inspeccionados cada año para ejecutar la limpieza y que el material ha de ser plástico PVC con el objeto de minimizar la incrustación.
5. Por el volumen de agua considerar el tratamiento del agua de manantiales aguas abajo con gas sulfuroso que ha de neutralizar el gas sulfhídrico.
6. Posibilitar las reacciones naturales entre los coloides férricos con los coloides de arsénico para disminuir la concentración de ambos.

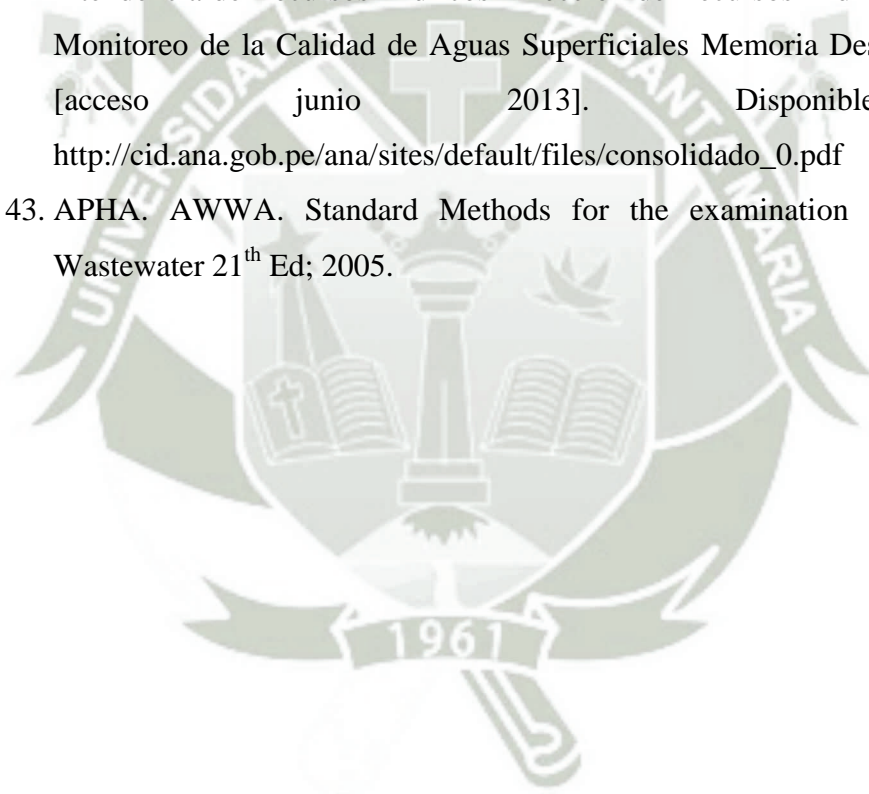
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

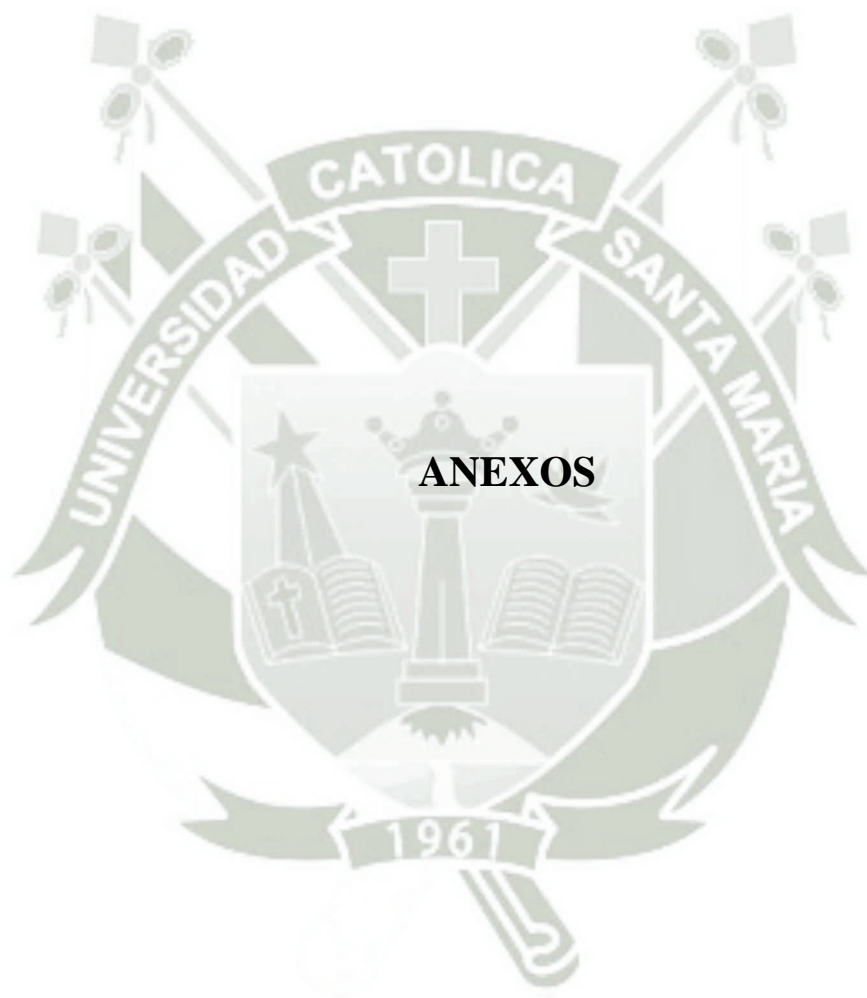
1. B. Mandal, K. Suzuki. Arsenic round the world a review. *Talanta*: 2002: 58, 201-235.
2. Orozco B, Carmen y Pérez S. Antonio. Contaminación ambiental: una visión desde la química. Ed. Thomson; 2008.
3. Vázquez H, Ortolani V, et al. Arsénico en Aguas Subterráneas Criterios para la Adopción de Límites Tolerables CEPIS-OPS; 1999.
5. BCAS NEWSLETTER. Arsenic Special Issue. Vol.8 (1); 1997.[acceso julio del 2013]. Disponible desde: www.bic.com/acic/resources/infobank/asi_bcas.htm
6. Ingeniería Civil y Medio Ambiente [citado 2008, 16 mayo] disponible desde: http://www.miliarium.com/monografias/Arsenico/ProblematICA Castilla_Leon.asp
7. Custodio E. & Llamas R. Hidrología subterránea. Barcelona España: Segunda Edición, Tomo I y II Edición omega, S. A.; 2001.
8. Capo Andrés. Toxicología Ambiental. México: 1ª Ed. Diana; 2007: 320 P.
9. Repetto Manuel G. Toxicología Fundamental. México: 2ª Edición, Editorial Doyma; 2009: 672 P.
10. Smith A, Lingas E, Rahman M. Contaminación del agua bebida con arsénico en Bangladesh: una emergencia de salud pública. *Boletín de la Organización Mundial de la Salud*. 2000, 78: 1093-1103.
11. Dolores M. Introducción a la Toxicología de Alimentos. México: 2ª Edición, Editorial Limusa Noriega; 2004: 381 P.
12. Andrews NC, Bridge KR. Disorders of iron metabolism and sideroblastic anemia. *Nathan and Oski's Hematology of infancy and childhood*. 5th ed. Philadelphia: WB Saunders; 1998: 423-61.
13. Ine John. Toxicología Evaluación de Riesgos Ambientales. México: 2ª. Edición, Editorial Limusa; 2003: 342 P.
14. J. Baran E. Química Bioinorgánica. España: Ed. McGraw-Hill; 1994: 321P.
15. Juarez M., Cerdán M., Sánchez-Sánchez A. Hierro en el sistema suelo-planta. [Internet]. Madrid:Depto. Agroquímica y Bioquímica. Facultad de Ciencias.

- Universidad de Alicante. 03080. [acceso julio 2013]. Disponible en <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/1845/1/HIERRO.pdf>.
16. Efecto de los sulfuros. [acceso 26 de junio 2013] disponible en: <http://biblioteca.ucv.cl/poseidon/libros/libro3/35.html>.
17. V. Negretti de Bratter, L. Mohn. Minerales y oligoelementos. Fundación Bertelsmann, Guterslohn. 1995.
18. Manahan, S. E.: “Introducción a la química ambiental”, 1ª ed., Editorial Reverté, 2007.
19. Ministerio del Medio Ambiente. Estándares Nacionales de Calidad ambiental para Agua, Decreto Supremo 02, Lima 2008.
20. Estándares de Calidad Ambiental de Agua grupo nº 3: Riego de Vegetales y Bebida de Animales. [Internet]. [acceso junio 2013]. Disponible en: <http://www.greenpeace.org.ar/media/informes/2310.pdf>.
www.digesa.sld.pe/DEPA/informes.../GRUPO%20DE%20USO%203.pdf.
21. Helmer R. Español, I. Control de la Contaminación del Agua, CEPIS/OPSOMS, Lima-Perú; 1999: 546 P.
22. Dobermann A, T Fairhurst. Toxicidad de hierro en arroz; 2000. [Internet]. [acceso agosto 2013]. Disponible en: [http://www.ipni.net/publication/ialahp.nsf/0/9FF59EB3AE0EDAD2852579A30079037A/\\$FILE/Toxicidad%20de%20hierro.pdf](http://www.ipni.net/publication/ialahp.nsf/0/9FF59EB3AE0EDAD2852579A30079037A/$FILE/Toxicidad%20de%20hierro.pdf).
23. Estándares de Calidad Ambiental de Agua grupo nº 3: Riego de Vegetales y Bebida de Animales. [Internet]. [acceso agosto 2013]. Disponible en: <http://www.codelcoeduca.cl/divisiones/definiciones/s.html>.
24. Ferrer L. Desarrollo de Métodos Automáticos de Análisis por Inyección en Flujo Multijeringa (MSFIA) para la Determinación del Ión Sulfuro en Aguas. [Tesis para optar el Título de Doctor en Ciencias Experimentales y Tecnología, Mención Química]. Palma de Mallorca: Universidad de las Islas Baleares; 2007.
25. Altamirano Maximina. Distribución de la Contaminación Natural por Arsénico en las Aguas Subterráneas de la Subcuenca Suroeste del Valle de Sebaco, Matagalpa-Nicaragua. Maestría en Ciencias del Agua, CIRA – UNAN; 2005.

26. ATSDR. Toxicological profile for arsenic, agency for toxic substances and disease, Atlanta, Georgia, U.S. Department of Health and human Services. 2007: TP- 92/02.
27. García Martin Tomas. Toxicología Fundamental. 3ª Edición, Editorial Díaz de Zantos; 2008: 968 P.
28. Hentze MW. Iron regulatory factor - the conductor of cellular iron regulation. 27th Annual Course. Advan Haematol; 1993:36-48.
29. Wick M, Pinggera-W Lehmann P. Iron metabolism, diagnosis and therapy of anemias. 3th Ed. New York: Springer; 1996.
30. Who Arsenic compounds. Environmental Health Criteria 224, and edition, world health organization, Genova; 2001.
31. Bertram G. katzung, Md, Phd. Farmacología Básica y Clínica. 9ª Edición: Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V.; 2005.
32. Proudfoot A. Intoxicaciones Agudas. Diagnóstico y Tratamiento. España: Ed. Doyma, S.A; 1995.
33. Vásquez Botello A. Curso Básico de Toxicología Ambiental. México: 3ª Edición, Editorial Limusa; 2005: 695 P.
34. Waite SAC. Ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno, gas de las cloacas. [Internet]. Lima: Waite SAC 2010. [acceso junio 2013]. Disponible en: <http://carloswaite.wordpress.com/2010/08/19/cido-sulfhdrico-o-sulfuro-de-hidrgeno-gas-de-las-cloacas/>.
35. UNINET. Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos. Intoxicación por productos industriales. [Internet].[acceso agosto 2013]. Disponible en: <http://tratado.uninet.edu/c100802.html>.
36. Autoridad Nacional del Agua: Clasificación de los Cuerpos de Agua. Resolución Jefatural 202-ANA, Lima 2010.
37. Infante L. Palomino S. Cuantificación Espectrofotométrica de Arsénico en Aguas de Consumo Humano en la Vertiente del Río Rímac. [Tesis para optar el Título Profesional de Químico Farmacéutico] Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marco; 1994.
38. Flores Y. Análisis Químico Toxicológico y Determinación de Arsénico en Aguas de Consumo Directo en la Provincia de Huaytará Dpto. Huancavelica

- [Tesis para optar el Título Profesional de Químico Farmacéutico]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marco; 1999.
39. Castro de Esparza M. Arsénico en el Agua de Bebida de América Latina y su Efecto en la Salud Pública CEPIS/OPS HDT N°95. 2004.
 40. Sarmiento M. Evaluación Químico Toxicológico de: arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) en las Aguas del Río Mala [Tesis para optar el Título Profesional de Químico Farmacéutico]. Lima: Universidad Privada Norbert Wiener; 2004.
 41. Equipo Técnico de Agua y Saneamiento Calidad del Agua para Consumo Humano en Lima Metropolitana. Metales Pesados DIGESA, Lima 2006.
 42. Ministerio de Agricultura Instituto Nacional de Recursos Naturales Intendencia de Recursos Hídricos Dirección de Recursos Hídricos. [Internet]. Monitoreo de la Calidad de Aguas Superficiales Memoria Descriptiva 2003. [acceso junio 2013]. Disponible en: http://cid.ana.gob.pe/ana/sites/default/files/consolidado_0.pdf
 43. APHA. AWWA. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater 21th Ed; 2005.





ANEXO N°1 PREPARACION DE REACTIVOS

7.0. PREPARACION DE REACTIVOS

7.1. ALCALINIDAD

MUESTREO Y PRESERVACION

Recolectar la muestra en recipientes de plástico de cierre hermético. Mantener la muestra refrigerada a 4°C. Realizar la determinación dentro de las 24 horas de realizado el muestreo.

REACTIVOS

- 1.- Agua destilada libre de dióxido de carbono: debe usarse para la preparación de todas las soluciones estándar y stock. Si el agua destilada tiene un pH menor a 6.0, debe ser hervida por 15 minutos, enfriada a temperatura ambiente y usada inmediatamente.
- 2.- Solución de carbonato de sodio 0.05N: secar 3 a 5g de estándar primario Na_2CO_3 a 250°C durante 4 horas y enfriar en desecador. Pesar $2.5 \pm 0.2\text{g}$ con una precisión de 1mg, transferir a matraz aforado de 1L y enrasar.



Fig. 61 y 62. Balanza analítica de alta precisión.

- 3.- Solución estándar de ácido sulfúrico 0.1N: disolver 2.8mL de ácido sulfúrico concentrado en 1L de agua destilada. Estandarizar con 20mL de carbonato de sodio 0.05N con aproximadamente 60ml de agua.
- 4.- Solución estándar de ácido sulfúrico 0.02N: diluir 200mL de ácido sulfúrico 0.1N a 1L. Estandarizar con 10.00ml de carbonato de sodio 0.05N.
- 5.- Indicador acuoso anaranjado de metilo 0.5g/L.
- 6.- Indicador de fenolftaleína 5g/L: disolver 0.5g de fenolftaleína en 50mL de etanol al 95% y añadir 50mL de agua.

7.2. CLORUROS

MUESTREO Y PRESERVACIÓN

Recolectar la muestra en frascos de plástico o vidrio. No es necesario el agregado de preservante.

REACTIVOS

- 1.- Solución estándar de nitrato de plata 0.0141N: disolver 2.395g de nitrato de plata (AgNO_3) en agua destilada y diluir a 1000mL. Guardar en frasco color ámbar y estandarizar contra la solución de cloruro de sodio.
- 2.- Solución estándar de cloruro de sodio 0.0141N: secar aproximadamente entre 1 y 2g de cloruro sodio (NaCl) a 140°C . Pesar exactamente 824.0mg de NaCl , disolver en agua destilada y diluir en matraz aforado de 1000mL.
- 3.- Reactivo indicador de cromato de potasio: disolver 50g de cromato de potasio en agua destilada. Agregar solución de nitrato de plata, gota a gota hasta producir un ligero precipitado rojo de cromato de plata. Dejar reposar durante 12hs, filtrar y diluir a 1000ml con agua destilada.
- 4.- Suspensión de hidróxido de aluminio: disolver 125g de sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en 1L de agua destilada. Calentar a 60°C y agregar agitando 55ml de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH). Dejar reposar 1 hora, transferir a un vaso grande, y lavar el precipitado a través de adiciones

sucesivas, mezclando y decantando, hasta que el agua de lavado se encuentre libre de cloruros. Recién preparada la suspensión ocupa un volumen de aproximadamente 1L.

5.- Reactivo indicador de fenolftaleína: solución alcohólica al 5%.

6.- Solución de hidróxido de sodio 1N.

7.- Solución de ácido sulfúrico 1N.

7.3. DUREZA TOTAL

REACTIVOS

1. Solución Buffer: disolver 1.179g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado y 780mg de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ o 644mg de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 50mL de agua destilada. Agregar a esta solución 16.9g de cloruro de amonio (NH_4Cl) y 143mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado. Mezclar y diluir a 250mL con agua destilada. Almacenar en botella de plástico.

2. Indicador Negro de Eriocromo-T (NET): mezclar 0.5g de NET con 100g de NaCl. Pulverizar en mortero. En este caso se utiliza Durtex A.

3. Solución titulante de EDTA 0.01M: disolver 3.723g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado en agua destilada y diluir a 1000mL. Guardar en botella de plástico. Titular contra solución patrón de calcio.

4. Solución estándar de calcio, 1 g $CaCO_3/L$: pesar 1.000g de $CaCO_3$ anhidro seco en un matraz erlenmeyer de 500mL. Agregar lentamente solución de HCl 6N hasta que todo el carbonato de calcio se halla disuelto. Agregar 200mL de agua destilada y hervir 5 minutos para eliminar completamente el CO_2 . Enfriar, agregar unas gotas de rojo de metilo y ajustar al color intermedio naranja agregando solución 3N de NH_4OH o solución 6N de HCl. Transferir cuantitativamente y enrasar a 1000mL en matraz aforado con agua destilada.

7.4. pH

REACTIVOS

1. Agua destilada y desionizada.

2. Agua destilada y desaireada con conductividad menor a 2umhos/cm. Para desairear calentar a ebullición durante 15 minutos y enfriar.

3. Soluciones buffer estándar de pH conocido, necesarias para calibrar el instrumento:

a) Solución buffer de pH = 4.004 a 25°C.

Pesar 10.12g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ y diluirlo a 1L en matraz aforado con agua destilada.

b) Solución buffer de pH = 6.863 a 25°C.

Pesar 3.387g de KH_2PO_4 secado previamente a 110-130°C durante 2 horas y 3.533g de Na_2HPO_4 . Disolver y llevar a 1L en matraz aforado con agua destilada.

c) Solución buffer de pH = 10.014 a 25°C.

Pesar 2.092g NaHCO_3 y 2.640g de Na_2CO_3 , disolver y llevar a 1L en matraz aforado con agua destilada.

NOTA: Reemplazar las soluciones buffer cada cuatro semanas.

7.5. ARSÉNICO

REACTIVOS

1. Acido nítrico (HNO_3) 65 %, $d= 1.40\text{g/mL}$, pa.
2. Ácido clorhídrico (HCl) 37 %, pa.
3. Acido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98 % w/v, pa.
4. Solución estándar de arsénico de 1000mg/L: Disolver 1.32g de óxido de arsénico (III) (As_2O_3) pa, (para Absorción Atómica) en 25mL de solución de hidróxido de potasio pa. (KOH) 20% w/v. Neutralizar con H_2SO_4 20% v/v. Diluir a 1L en matraz aforado, con H_2SO_4 1%. Almacenar en frasco de plástico. Pueden usarse soluciones estándar para Absorción Atómica comerciales.
5. Solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) 0.4% *: Disolver 2.5g de hidróxido de sodio pa. (NaOH) y 2.0g de NaBH_4 pa. (para Absorción Atómica) en 500mL de agua destilada. El reactivo pierde sensibilidad con el tiempo, prepararlo diariamente.

* NOTA: Preparar este reactivo a la concentración indicada por el manual del generador de hidruros utilizado.

6. Solución de ácido clorhídrico 5 M *: Diluir 210 ml de HCl cc. a 500mL con agua destilada.

* NOTA: Preparar este reactivo a la concentración indicada por el manual del generador de hidruros utilizado.

7. Solución de yoduro de potasio (KI) al 20%: Disolver 20g de KI pa. en 100mL de agua destilada.
8. Agua destilada.

7.6. HIERRO

REACTIVOS.

- a) Ácido clorhídrico concentrado con menos de 0.00005ppm por 100ppm de hierro.
- b) Solución de hidroxilamina: disuélvanse 10g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100mL de agua.
- c) Solución tampón de acetato de amonio: disuélvanse 250g de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en 150mL de agua. Añádanse 700mL ácido acético concentrado (glacial).
- d) Solución de acetato de sodio: disuélvanse 200g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 800mL de agua.
- e) Solución de fenantrolina: disuélvanse 100mg de monohidrato de 1,10-fenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, en 100mL de agua por agitación y calentamiento a 80°C , no hervir. El calentamiento es innecesario si se añaden al agua dos gotas de HCl concentrado. (Nota: un mililitro de este reactivo es suficiente para no más de $100\mu\text{g Fe}$).
- f) Soluciones de hierro patrón: se prepara a partir de un estándar de hierro, a una concentración de $1000\mu\text{g/mL}$ de hierro.



Fig. 63 y 64. Reactivos preparados para la determinación de parámetros físico-químicos e instrumentales.

ANEXO N°2: FOTOS DE PUNTOS DE MUESTREO.



Fig. 65: Pampa Dolores.



Fig. 66: Matriz Coalaque- Coline.



Fig. 67: Caída agua termal.



Fig. 68: Río Vagabundo.



Fig. 69 Kilómetro 5.



Fig. 70: Cruce Apaccoune.



Fig. 71: Campamento.



Fig. 72: Río Omate.

