

## **Información Importante**

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

**Bibliotecas Bucaramanga**  
**Universidad Santo Tomás**

**DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL  
CORREGIMIENTO EL LLANITO (BARRANCABERMEJA –SANTANDER)  
UTILIZANDO LA TECNICA ABSORCION ATOMICA ACOPLADO A UN  
SISTEMA DE INYECCION DE FLUJO (FIAS)**

**MARIA DEL PILAR VARGAS RIVERA  
PAOLA ANDREA LAGUNA PEREZ**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS  
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA**

**2014**

**DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL  
CORREGIMIENTO EL LLANITO (BARRANCABERMEJA –SANTANDER)  
UTILIZANDO LA TECNICA ABSORCION ATOMICA ACOPLADO A UN  
SISTEMA DE INYECCION DE FLUJO (FIAS)**

**MARIA DEL PILAR VARGAS RIVERA  
PAOLA ANDREA LAGUNA PEREZ**

**PROYECTO DE GRADO  
PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE QUÍMICA AMBIENTAL**

**Director del Proyecto  
ROSA MARÍA HIGUERA ARDILA  
Química Especialista En Ingeniería Ambiental.**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS  
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA  
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL  
BUCARAMANGA**

**2014**

## DEDICATORIA

En primer lugar, al creador de todas las cosas, el que día a día nos ha dado fortaleza para continuar cuando las cosas se ponen más difíciles; por ello, con toda la humildad que de nuestros corazones, dedicamos este trabajo a *Dios*.

Con todo mi cariño y mi amor para la única persona que ha hecho posible que pueda alcanzar todos mis sueños, por motivarme y darme la mano siempre que la necesite , a ti mamá, mi corazón y mi agradecimiento.

*María Esperanza Rivera*

Con todo mi respeto y amor dedico este proyecto a las únicas personas que siempre han estado conmigo mis padres, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación, siendo mi apoyo en todo momento.

Es por ellos que soy lo que soy ahora. Los amo con mi vida.

*Cenia Pérez y Oswaldo laguna*

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestra directora de trabajo de grado, Qca. Rosa María Higuera, por su colaboración y comprensión a la hora de compartir todo su conocimiento. Y por ser una de las patrocinadoras de nuestro sueño profesional.

A la corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga, CDMB, y a todo su personal que nos dieron la oportunidad de cumplir con este requisito para optar el título de profesional en química ambiental.

A todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto. En especial a la señora Miriam Gutiérrez líder comunal del corregimiento el llanito que nos apoyó en todo lo referente a la ubicación estratégica de los pozos seleccionados.

## TABLA DE CONTENIDO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
2. JUSTIFICACIÓN	21
3. OBJETIVOS	23
3.1. OBJETIVO GENERAL	23
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4. MARCO REFERENCIAL	24
4.1. MARCO TEÓRICO	24
4.1.1. Origen y uso del arsénico	24
4.1.2. Arsénico y las aguas subterráneas	25
4.1.3. Comportamiento químico (As)	26
4.1.4. Arsénico y efectos al ser humano	28
4.1.5. Marco Legal	29
4.1.5.1. Índice de riesgo de la calidad del agua para consumo humano	31
4.1.5.1.1. Calculo del IRCA	31
4.1.5.1.2. Clasificación del nivel de riesgo	32
4.1.6. Métodos para determinar arsénico	32
4.1.6.1. Método espectrométrico de absorción atómica (3500-As-B)	32
4.1.6.2. Método continuo de generación de hidruros/espectrometría de absorción atómica (3114-As-C)	33
4.1.6.3. Método de dietildiocarbamato de plata (3500-As-C)	34
4.1.6.4. Método del tinte de bromuro mercuríco (3500-As-D)	34
4.1.6.5. Método de plasma de acoplamiento inductivo (3120-As-B)	34
4.1.7. Validación	35

4.1.7.1. Marco conceptual de la validación	38
4.1.7.2 incertidumbre	42
4.2. MARCO DE ANTECEDENTES	44
5. DISEÑO METODOLÓGICO	47
5.1. PRE-VALIDACIÓN	47
5.1.1. Montaje de la técnica (As)	47
5.1.1.1. Condiciones de trabajo	47
5.1.1.2. Tratamiento de muestras y patrones para análisis de (As soluble y As total)	48
5.1.1.3. Curva de calibración	49
5.2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA	49
5.2.1. Análisis estadístico de los resultados	50
5.2.2 estimacion de la incertidumbre de la medicion	50
5.3. PROCEDIMIENTO TÉCNICO	50
5.4. PUNTOS DE MUESTREO	50
5.5. ANALISIS DE OTRAS VARIABLES FISICOQUÍMICAS EN LAS MUESTRAS SELECCIONADAS	50
5.5.1. Parámetros de calidad del agua	51
5.5.2. Calculo del IRCA	56
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
6.1. PRE-VALIDACIÓN ARSÉNICO	56
6.1.1. Condiciones de trabajo	56
6.1.2. Tratamiento de muestras y patrones para análisis de (As soluble y As total)	57
6.1.3. Curvas de calibración	57

6.2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA	61
6.3. PROCEDIMIENTO TÉCNICO	67
6.4. PUNTOS DE MUESTREO	67
6.5. VARIABLES FISICOQUÍMICAS ANALIZADAS EN LAS MUESTRAS SELECCIONADAS	68
6.5.1. Calculo del IRCA	72
7. CONCLUSIONES	73
8. DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS	74
9. BIBLIOGRAFÍA	75

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Limite de las cracteristicas quimicas que tienen efecto sobre la salud humana	30
Tabla 2. Clasificación del nivel de riesgo en la salud según el IRCA.	31
Tabla 3. Mediciones estadísticas básicas	37
Tabla 4. Condiciones de trabajo espectrofotómetro de absorción atómica	56
Tabla 5. Condiciones óptimas de trabajo para el FIAS	57
Tabla 6. Datos curvas de calibración Arsénico	57
Tabla 7. Lectura "blanco" para Arsénico	59
Tabla 8. Patrones para verificación del LDM y LC	60
Tabla 9. Resultados Pre-Validación	61
Tabla 10. Resultados de la "Corrida de muestras", validación arsénico	62
Tabla 11. Datos estadísticos para las muestras analizadas	62
Tabla 12. Fuentes de incertidumbre para el análisis de arsénico	64
Tabla 13. Cálculo de estimación de la incertidumbre para arsénico	64
Tabla 14. Resultado arsénico en los pozos del llanito, Barrancabermeja	68
Tabla 15. Resultados adiciones a la muestra P 05	70
Tabla 16. Resultados variables fisicoquímicas de los puntos de muestreo	71
Tabla 17. Puntaje de riesgo para cada parámetro	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva de trabajo Arsenico	58
Figura 2. Diagrama de causa-efecto	67
Figura 3. Puntos de muestreo P 01 y P 02	67
Figura 4. Puntos de muestreo P 03, P04 y P05	68

## GLOSARIO

**ACIDEZ:** es su capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte hasta un pH designado. Por tanto, su valor puede variar significativamente con el pH final utilizado en la valoración.

**AGENTES INFECCIOSOS:** microorganismo (virus, bacteria, hongo, o parásitos) capaz de producir una infección o una enfermedad en una persona.

**AGUAS SUBTERRÁNEAS FREÁTICAS:** son aquellas que se acumulan bajo la tierra, almacenadas en los poros que existen en sedimentos como la arena y la grava, y en las fisuras que se encuentran en rocas.

**ALCALINIDAD:** se define como la capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones.

**ANALITO:** sustancia química, física o biológica buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada por el método.

**ANTRÓPICO:** relativo al hombre o a lo antropogénico, esto es, a lo causado por el hombre.

**ANTROPOGÉNICOS:** que es de origen humano, que es producido por el hombre.

**CALCIO Y MAGNESIO:** presencia de iones carbonatos o los iones calcio o magnesio, disueltos en el agua forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua es dura, es decir, cuando contiene demasiado calcio o magnesio. Esto se puede evitar con los ablandadores de agua.

**CALIBRACIÓN:** operación que, en condiciones especificadas, establece primero una relación entre los valores con incertidumbres de medición proporcionados por las normas de medición y las indicaciones correspondientes con las incertidumbres de medición asociadas, y utiliza luego esta información para establecer una relación a fin de obtener un resultado de medición a partir de una indicación.

**CLORUROS:** es la presencia del ion cloruro, el cual es uno de los iones más difundidos en las aguas naturales. No suele ser un ion que plantee problemas de potabilidad a las aguas de consumo, aunque sí que es un indicador de contaminación de las aguas debido a la acción del hombre.

**COLIFORMES FECALES:** son microorganismos con una estructura parecida a la de una bacteria común que se llama *Escherichia coli* y se transmiten por medio de los excrementos

**COLIFORMES TOTALES:** son las *Enterobacteriaceae* lactosa-positivas y constituyen un grupo de bacterias que se definen más por las pruebas usadas para su aislamiento que por criterios taxonómicos.

**COLOR:** En general al presencia de color en un agua es un indicador de calidad deficiente, el color del agua puede estar condicionado por la presencia de iones metálicos (hierro, manganeso), humus, turba, plancton, otros restos vegetales y residuos industriales.

**CONDUCTIVIDAD:** en una sustancia se define como "la habilidad o poder de conducir o transmitir calor, electricidad o sonido".

**DUREZA:** se define como la concentración de todos los cationes metálicos no alcalinos presentes y se expresa en equivalentes de carbonato de calcio.

**EPIDEMIOLÓGICOS:** estudio y descripción de la salud y las enfermedades infecciosas que se presentan en una determinada población que durante un periodo de tiempo es atacada, simultáneamente y en un mismo territorio.

**FITOTÓXICO:** que mata o inhibe el crecimiento de plantas, Sustancia que causa un efecto adverso sobre los vegetales.

**GEOLOGÍA:** ciencia que estudia la constitución y origen de la tierra y de los materiales que la componen interior y exteriormente.

**HIERRO:** presencia de iones Fe en el agua, puede causar mal olor, sabor y color indeseable en el agua.

**INCERTIDUMBRE:** parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

**LESIONES CUTÁNEAS:** lesión cutánea es una herida, ampolla, grano, esporula, escara, macula, nódulo, etc. son anomalías en nuestra piel causada por infecciones, bacterias en fin, que invaden nuestra epidermis la capa más externa de nuestra piel que en casi todas las ocasiones es la más afectada.

**PATRÓN DE MEDICIÓN:** Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

**PATRÓN DE TRABAJO:** patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

**pH:** es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio  $[H_3O]^+$  presentes en determinadas disoluciones.

**METEORIZACIÓN:** erosión, alteración o descomposición de una roca por la acción de los agentes atmosféricos.

**MUESTRA:** el término se refiere a cada sistema físico que sea sometido al procedimiento de análisis siguiendo el método que se está estandarizando, ya sea un Blanco, un Estándar, una Muestra Adicionada, o una Muestra Real propiamente dicha.

**MUESTRA ADICIONADA:** Es una muestra natural o real a la cual se le ha adicionado una cantidad conocida del analito que se estudia. Esta adición debe hacerse en la forma prevista en el diseño de las condiciones de estandarización para que sea reproducible.

**NITRITOS Y NITRATOS:** son iones que existen de manera natural y que forman parte del ciclo del nitrógeno. Los niveles naturales de nitratos en aguas superficiales y subterráneas son generalmente de unos pocos miligramos por litro.

**SOLIDOS DISUELTOS:** es el contenido combinado de todas las sustancias inorgánicas y orgánicas contenidas en un líquido en forma molecular, ionizada o en forma de suspensión micro-granular (sol coloide).

**SULFATOS:** se encuentran de manera natural en numerosos minerales. Además se utilizan en la industria química; como agentes de sedimentación o para controlar las algas en las redes de agua y por último, como aditivos en los alimentos. Suelen ser sales solubles en agua, por lo que se distribuyen ampliamente en la naturaleza y pueden presentarse en las aguas naturales en un amplio intervalo de concentraciones.

**TURBIEDAD:** la falta de transparencia de un líquido debido a la presencia de partículas en suspensión.

**VALIDACIÓN:** verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos especificados para estos, demuestran que el método es idóneo para un uso previsto.

## RESUMEN

El arsénico es considerado una sustancia toxica que genera problemas de salud pública en el consumo del agua. Las aguas subterráneas por su vulnerabilidad a los diferentes procesos geoquímicos, los cuales son potencializados por la actividad minera, la quema de combustibles fósiles y el manejo inadecuado de residuos; se ven afectadas por esta sustancia.

Teniendo en cuenta la incidencia de prácticas industriales y agrícolas en el Corregimiento El Llanito del Municipio de Barrancabermeja del Departamento de Santander, donde su población se abastece de agua directamente de pozos artesanales para suplir sus necesidades básicas, fue el sitio seleccionado para evaluar la calidad del agua y su posible contaminación por arsénico.

El método utilizado para el análisis de arsénico fue Absorción Atómica-Generación de Hidruros acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS) el cual fue implementado y validado. El estudio fue realizado en el laboratorio de aguas y suelos de la CDMB.

**Palabras clave:** Arsénico, Absorción Atómica, Generación de Hidruros, FIAS.

## **ABSTRACT**

Arsenic is considered a toxic substance that causes public health issues in water consumption. Subterranean water, due to its vulnerability to geochemical processes, which are enhanced by mining, burning of fossil fuels and inadequate waste management; are affected by this substance.

The incidence of industry and agriculture in the village of El Llanito of the Municipality of Barrancabermeja in the Department of Santander, where the people get the water directly from dug wells to supply for their basic needs, was the selected location to assess the water quality and its possible arsenic contamination.

The method used for analysis of arsenic was Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry coupled with a flow injection system (FIAS) which was implemented and validated. The study was performed in the Laboratory of Soil and Water of the CDMB.

**Keywords:** atomic absorption, arsenic, hydride generation, FIAS.

## INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida y todas las personas deben disponer de un suministro satisfactorio <sup>1</sup>, esta actúa como un medio de transporte. Así, solubiliza constituyentes minerales que traslada el mar, arrastra tierras y rocas que se depositan en lugares alejados de su lugar de procedencia. En este recorrido natural, este recurso está expuesto a transportar sustancias que pueden ser tóxicas para la salud de los seres vivos.<sup>2</sup> Por ejemplo, las fuentes hídricas en nuestro país reciben y son el transporte de cargas de aguas utilizadas en los diferentes procesos socio-económicos, las cuales son vertidas sin tratamiento previo, además, son los receptores de altos volúmenes de sedimentos originados por procesos de erosión, bien sea de origen natural o por acción del hombre.<sup>3</sup>

La calidad del agua potable preocupa en países de todo el mundo, debido a su repercusión en la salud de la población. Son factores de riesgo los agentes infecciosos, los productos químicos tóxicos y la contaminación radiológica.<sup>1</sup> Adicionalmente la calidad del agua es un factor que limita la disponibilidad de este recurso y restringe el rango de posibilidades de uso.<sup>3</sup>

Últimamente la necesidad de realizar estudios de aguas subterráneas se ha venido incrementando debido a que en general, constituye un recurso día a día más valioso, dado el descenso progresivo de la “disponibilidad per cápita” de recursos hídricos como consecuencia del crecimiento de la población y de la contaminación de aguas superficiales.<sup>5</sup> En el municipio de Barrancabermeja, Santander se encontró el corregimiento de “El Llanito”, en el cual aproximadamente 2000 habitantes de la cabecera principal usan el agua directamente de los pozos artesanales, para suplir sus necesidades básicas<sup>42</sup>.

Con el objetivo de estudiar la calidad del agua, las muestras se analizaron en el Laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB. Este laboratorio se encuentra acreditado por el IDEAM, bajo los procedimientos basados en el “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”.

Es importante tener en cuenta que este corregimiento se encuentra en una zona industrial, donde se destaca la actividad petrolera. En los procesos de extracción se puede tener la presencia de arsénico. Este corregimiento no cuenta con un acueducto lo que lo hace más vulnerable por esto se creía que existía una relación con las prácticas industriales y la concentración de arsénico en los pozos. El arsénico es un elemento natural de la corteza terrestre; que en su forma inorgánica es muy tóxico y es considerado como una de las 10 sustancias químicas más preocupantes para la salud pública según la OMS.<sup>4</sup>

Para dar cumplimiento al objeto de este trabajo de grado fue necesario validar el método para la determinación de arsénico por espectrometría de absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS). De esta manera se puede asegurar la capacidad del método para generar resultados válidos y confiables.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El arsénico es un elemento muy común en la atmósfera, rocas, suelos, hidrosfera y la biosfera. Debido a diferentes procesos naturales o antropogénicos, se encuentra en el medio ambiente. Su presencia en el agua no es en su estado elemental, sino en diferentes compuestos que pueden reaccionar en ella, convirtiéndose altamente tóxico y causar daños sobre los ecosistemas y salud humana.<sup>4</sup> La presencia de arsénico en el agua subterránea constituye un problema de salud pública debido a su toxicidad. El peligro proviene de la extracción del agua mediante pozos localizados en zonas geológicas ricas en arsénico y su uso tanto en actividades domésticas como agropecuarias.<sup>6</sup> El agua subterránea se hace vulnerable a la contaminación por arsénico como resultado de los procesos geoquímicos, los cuales son potencializados por la actividad minera y la quema de combustibles fósiles o manejo inadecuado de residuos.<sup>4</sup>

El arsénico inorgánico está presente naturalmente a niveles altos, en las aguas subterráneas de diversos países. Alrededor de 20 países en el mundo padecen de contaminación por arsénico en sus acuíferos, afectando la calidad del suministro para más de 150 millones de personas, entre ellos esta Argentina, Bangladesh, Chile, China, la India, México y los Estados Unidos. La mayor población afectada por la presencia de este metal en agua de consumo habita en regiones rurales, que no tienen acceso a redes de agua potable y en condiciones socioeconómicas que impiden la instalación de plantas de tratamiento. Las principales fuentes de exposición son: el agua destinada a consumo humano, los cultivos regados con agua contaminada y los alimentos preparados con esta misma.<sup>8</sup> El envenenamiento por arsénico está asociado a muchos efectos sobre la salud que incluyen cáncer de hígado, de pulmón, de vejiga y de piel. Aunque no existe una concentración de arsénico que se considere segura, se ha establecido un nivel guía para la calidad del agua de bebida de 10 partes por billón (ppb) en el agua de consumo diario (bebida y preparación de alimentos). Los efectos adversos del arsénico para la salud dependen de la dosis y la duración de la exposición.<sup>6</sup>

En el corregimiento el Ilanito (Barrancabermeja) se tienen aproximadamente 100 familias que se abastecen de los pozos de aguas, elaborados artesanalmente por la misma comunidad. Considerando también las circunstancias locales y la incidencia de las prácticas industriales en ese lugar, donde este tipo de masa de agua está expuesta al comportamiento natural de la geología del suelo que puede dar lugar a la disolución de diferentes minerales que a su vez pueden ser contaminantes. La actividad petrolera en este municipio, en sus diferentes etapas ocasiona contaminación de aguas superficiales y subterráneas, por la inexistencia o deficiencia en el tratamiento de aguas asociadas a la explotación y refinación del petróleo. Durante estas fases “son utilizados lodos químicos para la mayor penetración en el terreno de los taladros que deben ser enfriados constantemente con agua. “En estos procesos junto con las perforaciones se producen lodos con metales pesados y tóxicos como cadmio, cobre, mercurio, plomo y nuestro objeto de estudio, arsénico”.<sup>7</sup> Ahora bien, al hacer una caracterización general del agua se pudo saber si es apta para el consumo humano según la resolución 2115 de 2007 o si cumple con los criterios de calidad establecidos en los artículos 38 y 39 del el decreto 1594 de 1984, para ser tratada o de lo contrario tomar las medidas pertinentes.

## 2. JUSTIFICACIÓN

“Según un inventario a escala mundial llevado a cabo por el Centro Internacional para el Asesoramiento en los Recursos de Agua Subterránea (*International Groundwater Resources Assessment Centre*, IGRAC), en muchos países no existe, o es mínimo, un seguimiento sistemático de las aguas subterráneas en cantidad y en calidad, ni siquiera a nivel regional”.<sup>9</sup> Teniendo en cuenta este precedente, este proyecto de grado es un buen paso para iniciar con el análisis y caracterización de este tipo de aguas. Para esto fue seleccionada un área de estudio donde no existen investigaciones o publicaciones previas acerca de la problemática planteada. Se tenía conocimiento que por parte de la secretaria de salud municipal de Barrancabermeja, existía un gran interés de conocer la calidad del agua subterránea que abastecen a las poblaciones rurales.

El análisis de la calidad del agua de los pozos seleccionados pudo servir para aportar información útil en futuras investigaciones no solamente en este municipio, sino en iniciar un camino hacia la caracterización de este tipo de fuente de abastecimiento y orientando acciones correctivas. Adicional a la lectura de arsénico, se analizaron los principales parámetros de calidad de agua para consumo humano, como son, pH, alcalinidad, turbidez, dureza, cloruros, conductividad, nitratos, nitritos, etc. Los resultados se analizaron bajo los valores permisibles de la RESOLUCION 2115 de 2007, que indica los parámetros de calidad del agua para consumo humano.

El laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB de acuerdo a las exigencias de calidad analítica, asegura que los métodos de análisis son los más adecuados acreditando dichos métodos ante las autoridades competentes. De acuerdo al numeral 5.4.5 validación de los métodos, de la NTC-ISO/IEC 17025 de 2005, se contempla que debe realizarse la validación de los métodos de análisis. El presente trabajo daría cumplimiento a este requerimiento dispuesto por la norma, para el método de “*Determinación de arsénico por absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS)*”. Elaborando un protocolo de la técnica validada para la

determinación de arsénico, empleando para ello herramientas estadísticas modernas, con lo cual, los resultados que se van a reportar contarán con un alto grado de confiabilidad.

## **1. OBJETIVOS**

### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar la cantidad de arsénico presente en aguas subterráneas del corregimiento el Llanito (Barrancabermeja –Santander) utilizando la técnica absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS).

### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar el montaje del método para la determinación de arsénico por medio de la técnica espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y sistema de inyección de flujo FIAS.
- Validar la metodología, utilizando como herramienta la guía EURACHEM.
- Implementar y documentar el procedimiento técnico.
- Seleccionar los pozos a monitorear.
- Realizar la determinación de arsénico utilizando el método implementado a las muestras de aguas subterráneas provenientes de los pozos seleccionados del Corregimiento el Llanito.
- Analizar otras variables que puedan afectar la calidad del agua para consumo humano.

## 4. MARCO REFERENCIAL

### 4.1. MARCO TEÓRICO

#### 4.1.1. Origen y uso del arsénico

El arsénico (As) es un elemento tóxico ampliamente distribuido en la naturaleza, <sup>15</sup> es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que pueden ser naturales como la meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas.<sup>17</sup> Este elemento penetra al medio acuático por las operaciones de minería, el uso de insecticidas con base en arsénico y por la utilización de combustibles fósiles, donde parte de la precipitación ocurre en áreas acuáticas. También puede provenir a partir de la emisión no intencionada durante la extracción y fundición de oro, plomo, cobre y níquel, de la producción de hierro y acero. El lixiviado de minas de oro abandonadas en décadas y siglos anteriores, pueden aun ser una fuente significativa de contaminación por arsénico en sistemas hidrosféricos.<sup>20</sup>

Su origen se puede analizar de acuerdo a su fuente de procedencia, fuentes naturales (Corteza terrestre, suelos y sedimentos, agua, aire, organismos vivos) y fuentes antropogénicas (Insecticidas, herbicidas, desecantes y preservantes de madera, aditivos). <sup>18</sup> El Arsénico esta distribuido por toda la corteza terrestre, en su mayoría en forma de sulfuro de arsénico o de arseniatos y arseniuros metálicos. Considerado como un contaminante inorgánico traza, el Arsénico está distribuido en las aguas naturales, generalmente a niveles de 5µg/L o más.<sup>21</sup> Si bien es un elemento ubicuo, vigésimo en la corteza terrestre, décimo segundo en el agua del mar y décimo cuarto en el cuerpo humano, es uno de los contaminantes con más alta toxicidad, reconocido como cancerígeno por el Instituto Nacional de Ciencias de Salud Ambiental de los Estados Unidos y una de las prioridades de investigación de la Organización Mundial de la Salud.<sup>22</sup> La exposición al arsénico se produce a través de los alimentos, el agua potable, el aire y la tierra.<sup>17</sup>

#### **4.1.2. Arsénico y las aguas subterráneas**

La presencia de arsénico en aguas subterráneas, constituye un problema de salud pública<sup>6</sup>, teniendo en cuenta que en ciertas regiones, son fuentes de agua de consumo directo. De acuerdo a las características geológicas del terreno pueden tener concentraciones altas de arsénico, que afecta significativamente a la salud y con frecuencia, su concentración tiene bastante relación con la profundidad del pozo.<sup>23</sup>

Es importante resaltar que el contenido de arsénico es más elevado en las aguas subterráneas que en aguas superficiales. Para el conocimiento de las aguas subterráneas, se debe incluir una estimación del estado físico, químico y biológico de las masas de agua, en relación con las condiciones naturales y las interferencias por el ser humano.<sup>9</sup>

Una de las fuentes naturales más importantes de arsénico en aguas subterráneas son los sulfuros minerales <sup>24</sup> y la disolución de otros minerales y menas de origen natural.<sup>23</sup> Los poros de los sedimentos pueden estar ricos en arsénico por contener arsenopiritas. La especiación exacta del arsénico soluble inorgánico, por ejemplo, las formas no disociadas de distintos oxianiones de los ácidos y dependerá de las condiciones de pH. <sup>24</sup> El As es un elemento particular entre los elementos traza por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5–8,5).<sup>19</sup> El arsénico en agua es un lento veneno. Aunque el arsénico trivalente inorgánico, con su propensión a unirse al grupo SH de enzimas, se considera más tóxico para el hombre que el arsénico pentavalente inorgánico.<sup>25</sup>

En cuanto un seguimiento minucioso de las características o calidad de las aguas subterráneas hay una falta de vigilancia lo que puede conllevar que pase inadvertida la degradación de los recursos en agua, ya sea por sobreexplotación o por contaminación.<sup>9</sup>

#### 4.1.3. Comportamiento químico (As)

El arsénico aparece asociado de forma natural con los sulfuros (la fundición de minerales de oro, plata, cobre y níquel puede constituir una fuente de contaminación de arsénico). El arsénico elemental no es peligroso,<sup>25</sup> pero en sus estados de oxidación, el As (III) (Arsenito) es más tóxico que el As (V) (arseniato), debido probablemente a que se une con más facilidad a los grupos sulfhidrilo de las proteínas. En realidad la toxicidad del As (V) puede deberse a su reducción en el organismo a As (III).<sup>26</sup>

La fuente más común de arsénico es la presencia de trazas de ese metal en piritita, la erosión de ese mineral elimina arsénico conjuntamente con sulfato e hidróxido férrico. El sulfato es arrastrado hacia el mar, pero el arseniato, especie cargada, se absorbe sobre el hidróxido férrico y se deposita en los sedimentos de los ríos. Además los sedimentos son ricos en materia orgánica con un elevado valor de DBO, lo que conduce a condiciones reductoras. Como resultado de los procesos de reducción, el hierro se disuelve y libera el arseniato absorbido.<sup>26</sup>

La presencia de elevados niveles de As en agua está directamente relacionada con su liberación desde la fase sólida, con fenómenos de transporte y de transferencia a otros medios y a procesos de dilución por mezcla.<sup>19</sup>

El arsénico tiene más tendencia a formar enlaces covalente que iónicos, ya que tiene un comportamiento más similar a un metal.<sup>20</sup> En el agua la movilidad del As depende esencialmente de las condiciones redox y del pH. En medio oxidante, que es el que prevalece en las aguas subterráneas freáticas, el Arsénico está disuelto en forma de As (V), siendo la especie dominante el  $\text{AsHO}_3$  para  $\text{pH} < 7$  y  $\text{AsHO}_4$  para  $\text{pH}$  mayores  $> 8,5$ , condiciones ambientes semi o áridas generalmente como resultado de los efectos combinados de mineral intemperie y altas tasas de evaporación, estas condiciones favorecen también la disolución de aniones F, B, V, Se y U, óxidos minerales, especialmente los óxidos de Fe.

Bajo condiciones reductoras, el Arsénico se presenta predominantemente como As (III), que es su forma más tóxica, componiendo el radical  $\text{AsH}_3\text{O}_3$ .<sup>27</sup> El desarrollo de condiciones fuertemente reductoras a valores de pH cercanos a la neutralidad, conduce a la desorción, Hierro (II) y As (III) son relativamente abundantes en estas aguas subterráneas y las concentraciones de sulfatos ( $\text{SO}_4$ ) son pequeñas (típicamente 1 mg/L o menos). Las aguas subterráneas tienen un rasgo característico, puede ser difícil, o imposible, predecir de modo fiable la probable concentración de As en un pozo en particular a partir de los resultados de pozos vecinos. En la mayoría de los pozos, es probable encontrar que estén siendo afectados por arsénico, incluso cuando, por ejemplo, contienen altas concentraciones de Fe disuelto.<sup>28</sup>

#### **4.1.4. Arsénico y efectos al ser humano**

La reactividad y toxicidad del arsénico inorgánico trivalente son mayores que las del arsénico inorgánico pentavalente, se cree generalmente que la forma trivalente es la cancerígena. Pero aún no hay claridad sobre el mecanismo de la acción cancerígena ni como sobre la forma de la curva de dosis-respuesta para ingestas bajas. “El CIIC (Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer) clasifica los compuestos inorgánicos de arsénico en el Grupo 1 (cancerígenos para el ser humano) basándose en la existencia de pruebas suficientes de su capacidad cancerígena en seres humanos y de pruebas limitadas en animales”.<sup>23</sup>

Según los Estudios epidemiológicos asocian el arsénico al cáncer de piel, especialmente por la ingesta de agua contaminada, y al cáncer de pulmón, por la inhalación en el medio laboral. También existen estudios que lo relacionan con el cáncer de vejiga, de riñón y de hígado, aunque muchos de estos tumores tienen un origen multifactorial.<sup>17</sup>

Aunque aún no está establecido el mecanismo de toxicidad del As (III), es probable que sufra un proceso de metilación, similar al del mercurio, originando productos

altamente reactivos que afecten al ADN, según lo demostrado en cultivos con células humanas. El arsénico en agua es un lento veneno, En las áreas más contaminadas, los niveles típicos de arsénico superan los 500 ppb. El síntoma inicial es la aparición de queratosis, una decoloración de la piel. Posteriormente se desarrollan cánceres y graves daños en el hígado y riñón. La duración de este proceso puede ser de más de veinte años.<sup>26</sup>

La ingestión prolongada de agua con tenores elevados de As, produce severos daños en el organismo de los humanos, se origina una enfermedad conocida como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). El Arsénico contenido en el agua es absorbido por vía sanguínea y se acumula preferentemente en pulmones, hígado, riñones, piel, dientes, pelos y uñas. Los trastornos característicos que resultan de la exposición crónica son: engrosamiento de palmas y plantas (queratodermia), aumento de la pigmentación de la piel y aparición de cáncer cutáneo. Además, es bastante frecuente el cáncer de pulmón y de laringe. También puede dañar al sistema nervioso, con manifestaciones que comienzan con hormigueo y entumecimiento de plantas y palmas y se continúan con una neuritis diseminada y dolorosa de las extremidades superiores e inferiores. Los síntomas digestivos más comunes son náuseas y vómitos, dolores abdominales de tipo cólico, diarreas leves y lesiones degenerativas del hígado como cirrosis o carcinoma hepático. También puede producir trastornos circulatorios y un alto riesgo de cáncer.<sup>27</sup> Por último este se excreta rápidamente en la orina y para los casos agudos, ningún tratamiento específico requerido. La educación comunitaria y participación son esenciales para asegurar que las intervenciones sean exitosas, las cuales deben ir acompañadas de un seguimiento para confirmar que la exposición ha terminado.<sup>14</sup>

#### **4.1.5. Marco Legal**

La OMS por su parte, ha fijado un valor de referencia para el Arsénico de 0,01 mg/L (10 µg/L) en agua para consumo humano, considerado un valor de referencia provisional, dado que hay evidencia de que la sustancia es peligrosa, pero existe

escasa información disponible relativa a sus efectos sobre la salud. Al ser una sustancia o elemento químico, cuya presencia en el agua para consumo humano, se considera que puede afectar a la salud. Se han planteado diferentes normas internacionales, donde se establecen los límites permisibles que varían de 0,05 mg/L a 50 µg/L, considerando las normas de la EPA (United States Environmental Protection Agency) en EUA, de Canadá y de la CEE (Comunidad Económica Europea). En la misma línea que la OMS está trabajando la EPA, buscando evidencias toxicológicas que justifiquen reducir el límite de potabilidad a 0,01 mg/L.<sup>27</sup>

En Colombia, se tiene la resolución No. 2115, donde se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano, y en la cual se establece el arsénico como una sustancia química que tiene un efecto adverso en la salud humana y sugiere como valor máximo aceptable As 0,01 (mg/L).<sup>29</sup>

En el decreto 1594, por el cual se reglamentan los usos del Agua y Residuos Líquidos, de los criterios de calidad para la destinación del recurso, ART. 38 y 39: “Para consumo humano y doméstico, e indican que para su potabilización se requiere solamente tratamiento convencional”, el valor aceptable para el arsénico es de 0.05 mg/L (50µg/L).<sup>41</sup>

Para los demás parámetros de calidad del agua, en la resolución No. 2115 se señalan también los valores máximos aceptables para cada uno, como se puede observar en la siguiente tabla:

**Tabla 1.** Límites de las características químicas que tienen efecto sobre la salud humana.

<b>PARÁMETRO</b>	<b>Valor Mínimo Aceptable</b>	<b>Puntaje de riesgo IRCA</b>
Color	15 Unidades de Platino Cobalto (UPC)	6
Turbiedad	2 Unidades Nefelométricas de turbiedad (UNT)	15
pH	6,5 - 9,0 Unidades	1,5
Cloruros	250 mg-Cl <sup>-</sup> /L	1
Dureza Total	300 mg- CaCO <sub>3</sub> /L	1
Alcalinidad	200 mg-CaCO <sub>3</sub> /L	1
Nitritos	0,1 mg-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L	3
Nitratos	10 mg-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	1
Conductividad	1000 μS/cm	
Calcio	60 mg-Ca/L	1
Magnesio	36 mg- Mg/L	1
Hierro	0,3 mg-Fe/L	1,5
Sulfatos	250 mg-SO <sub>4</sub> -2/L	1
Arsénico	0,01 mg-As/L	-
Coliformes Fecales	0 UFC/100 cm <sup>3</sup>	25
Coliformes Totales	0 UFC/100 cm <sup>3</sup>	15
$\sum$ puntajes de riesgo asignados a todas las características analizadas		74

FUENTE: Resolución 2115 de 2007.<sup>29</sup>

#### 4.1.5.1. Índice de riesgo de la calidad del agua para consumo humano – IRCA

Por el no cumplimiento de los valores aceptables establecidos en la resolución 2115 (2007), para cada característica física, química y microbiológica se asigna un puntaje de riesgo que se puede observar en la *tabla 1*. Cuando se cumplen con los

todos los valores aceptables el valor del IRCA es cero (0) y cien (100) para el más alto riesgo cuando no cumple con ninguno de ellos.<sup>29</sup>

#### 4.1.5.1.1. Cálculo del IRCA

El cálculo del IRCA (Índice de riesgo de la calidad del agua para consumo humano) se realiza utilizando la siguiente fórmula:

- IRCA por muestra

$$IRCA \% = \frac{\sum \text{puntajes de riesgo asignados a las características no aceptables}}{\sum \text{puntajes de riesgo asignados a todas las características analizadas}} * 100$$

*Ecuación 1*

#### 4.1.5.1.2. Clasificación del nivel de riesgo

Dependiendo del resultado del IRCA se define la siguiente clasificación del nivel de riesgo del agua que está siendo utilizada para consumo humano y se señalan las acciones que debe realizar la autoridad sanitaria competente<sup>29</sup>.

**Tabla 2.** Clasificación del nivel de riesgo en la salud según el IRCA.

<b>Clasificación IRCA (%)</b>	<b>Nivel de riesgo</b>
80.1 – 100	INVIABLE SANITARIAMENTE
35.1 – 80	ALTO
14.1 – 35	MEDIO
5.1 – 14	BAJO
0 – 5	SIN RIESGO

FUENTE: Resolución 2115, 2007.

#### **4.1.6. Métodos para determinar arsénico**

Con el objetivo de mantener un control estricto de los niveles de arsénico en el medio ambiente, debido a su elevada toxicidad, se tuvo la tarea de desarrollar métodos analíticos de gran sensibilidad y selectividad mediante el uso de técnicas atómicas de detección acopladas a la generación de hidruros (GH), el cual ofrece las ventajas como la sencillez de funcionamiento, excelente reproducibilidad, bajos límites de detección y alta capacidad de volumen de muestra. La Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) constituye la técnica más popular para el análisis de este elemento en muestras ambientales debido a su sensibilidad, selectividad y relativo bajo costo de operación.<sup>33</sup> Ya que una cantidad de arsénico tan pequeña como 100 mg puede ocasionar un grave envenenamiento.<sup>31</sup>

Existen también 4 métodos más en la determinación de arsénico en aguas según el “standard methods” : *Método espectrométrico de absorción atómica (3500-As-B)*; *Método de dietilditiocarbamato de plata (3500-As-B)* es aplicable cuando no hay interferencias; *Método del tinte de bromuro mercuríco (3500-As-D)*, requiere cuidado y experiencia y únicamente es adecuado para determinaciones cualitativas o semi-cuantitativas ; *Método de plasma de acoplamiento inductivo (3500-As-E)*, resulta útil a concentraciones más altas (Superiores a 50 µg/L).

##### **4.1.6.1. Método espectrometría de absorción atómica (SM,3500-As-B)**

La característica fundamental de las técnicas de análisis de metales en aguas por absorción atómica, es que cada elemento emite y absorbe energía en longitudes de onda específicas, que son particulares a su carácter químico.<sup>30</sup> Un método utilizado para analizar metales es la absorción atómica con llama. Las muestras son introducidas en una llama extremadamente caliente utilizando acetileno y aire comprimido como combustible. Esto produce átomos en un estado altamente energizado, los cuales absorben luz en una longitud de onda particular. La luz emitida a una frecuencia específica al analito de interés, pasa a través de la cámara

de llama y llega hasta un detector que mide la cantidad de luz absorbida por la muestra, que es relacionada a la concentración.<sup>30</sup>

#### **4.1.6.2. Método continuo de generación de hidruros/espectrometría de absorción atómica (SM, 3114-As-C)**

El método continuo de generación de hidruros/espectrometría de absorción atómica, es aplicable a la determinación de arsénico por transformación de los mismos en sus hidruros con reactivo borohidruro sódico y aspiración en un atomizador de absorción atómico.<sup>32</sup> En principio el ácido arsenioso, estado de oxidación As (III), se convierte instantáneamente en sus hidruros volátiles con el reactivo borohidruro de sodio en solución acida. Los hidruros se purgan continuamente con argón o nitrógeno en un atomizador apropiado de un espectrómetro de absorción atómica y se convierten en los átomos en fase gaseosa. El reductor borohidruro de sodio, por una rápida generación de los hidruros de los elementos en la célula de reacción apropiada, hace que sea mínima la dilución de los hidruros por el gas portador y proporciona una determinación rápida y sensible de arsénico.<sup>32</sup>

A temperatura ambiente y a valores de pH de la solución  $\leq 1$ , el ácido arsenioso, estado de oxidación As (V), se reduce con relativa lentitud por el borohidruro sódico a As (III), que es transformado instantáneamente en arsina. Los picos de absorción atómica de arsina son normalmente un cuarto o un tercio más bajos para As (V) cuando se compara con As (III). La determinación del arsénico total requiere que todos los compuestos de arsénico inorgánicos estén en el estado de As (III). Las formas orgánicas de arsénico se oxidan primero a As (V) por digestión con ácidos.<sup>32</sup>

#### **4.1.6.3. Método de dietildiocarbamato de plata (SM, 3500-As-C)**

El método consiste en reducir el Arsénico inorgánico a arsina,  $AsH_3$ , en el cual se utiliza una solución acida de zinc en un generador Gutzeit, haciendo pasar la arsina a través de un frasco lavador con lana de vidrio impregnada con solución de acetato de plomo, a un tubo de absorción que contiene el dietilditiocarbamato de

plata disuelto en piridina o cloroformo. En este tubo de absorción, el arsénico reacciona con la sal de plata, formando un complejo rojo el cual se mide a una absorbancia máxima de 510 nm. La cantidad mínima detectable por este método es de 1 µg/L y es aplicable cuando no hay interferencias.

#### **4.1.6.4. Método del tinte de bromuro mercúrico (SM, 3500-As-D)**

Se puede decir que es el método clásico para la determinación de arsénico por su tiempo de desarrollo, hace más de 100 años. En este método algunas variantes transforman el arsénico presente en arsina ( $\text{AsH}_3$ ), con la ayuda de un agente reductor. Cuando el Arsénico es liberado como arsina ( $\text{AsH}_3$ ) por medio de una solución acida de zinc en un generados gutzeit. Se debe hacer pasar la arsina por medio de una columna con algodón previamente humedecido con la solución de acetato de plomo, la arsina generada produce una coloración pardo-amarilla sobre tiras de papel de ensayo impregnado con bromuro de mercurio. La longitud de la parte teñida es proporcional a la cantidad de arsénico presente. La cantidad mínima de arsénico a detectar por este método es de 1 µg, y su única interferencia es el antimonio.<sup>45</sup>

#### **4.1.6.5. Método de plasma de acoplamiento inductivo (SM, 3120-As-B)**

Una fuente de PAI (plasma de acoplamiento inductivo) consiste en una corriente de flujo del gas argón ionizado por la aplicación de un campo de radiofrecuencias típicamente oscilantes a 27,1 MHz. Este método tiene tres tipos de interferencias espectrales, no espectrales y químicas. Su cantidad mínima a detectar es 50 µg/L, y la longitud de onda requerida para la medición de arsénico es 193,70nm<sup>45</sup>.

#### **4.1.7. Validación**

Al momento de hacer una revisión bibliográfica en la literatura analítica el término “validación” se pueden encontrar un sin número de significados. De acuerdo con la norma ISO 8402: 1994, la validación “Es la confirmación mediante la inspección y presentación de evidencias objetivas que los requisitos específicos se cumplen para un determinado uso”.<sup>47</sup> Por otra parte también se encuentra que la validación de un

método está definida es el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación.<sup>52</sup> Como se puede observar las dos definiciones quieren decir básicamente lo mismo.

Es sencillo, la validación de un método se requiere para "confirmar la aptitud para el uso de un método de análisis en particular, (es decir, para verificar que) un protocolo del método definido, aplicable a un tipo específico de prueba material y una tasa de concentración definida del analito. Se puede afirmar que el objetivo de cualquier método analítico es producir resultados analíticos que reflejar el contenido de las muestras con un nivel aceptable de precisión.<sup>47</sup>

#### *Importancia de la validación*

En la práctica del análisis químico, la validación de un método analítico es un requisito importante, se puede decir que es casi un paso obligatorio en la evaluación de su capacidad para proporcionar resultados de calidad adecuada y competencia de un laboratorio.<sup>38</sup> La validación de un método se hace necesaria por varios factores, la importancia que tienen las mediciones analíticas que se realizan diariamente en los laboratorios alrededor del mundo. Y hay muchas razones por las cuales las mediciones analíticas son de suma importancia para determinar el resultado correcto y ser capaz de demostrar lo que es, por ejemplo son una herramienta para verificar la calidad del agua para consumo humano.<sup>52</sup>

La validación de un método consiste en disminuir o controlar los factores que llevan a la imprecisión o inexactitud de un dato generado, a través de la realización de un trabajo analítico dentro de unos parámetros definidos, siendo la validación analítica uno de los elementos básicos en sistemas de calidad.<sup>37</sup>

En general el objetivo de la validación es demostrar que el método utilizado o a utilizar en un laboratorio es adecuado para la aplicación en la que se propone utilizar.<sup>44</sup> Incluso se ha afirmado que solo con la validación de métodos es posible asegurar el desarrollo exitoso de toda una metodología y que los datos obtenidos

de este procedimiento, es la mejor estrategia para la estimación de la incertidumbre en las mediciones, a través de enfoques sencillos, puesto que las metodologías propuestas por distintas fuentes para dicho fin, son complejas y costosas.<sup>39</sup> Por tanto la validación completa de una metodología es de gran complejidad, por lo que generalmente sugiere dividir el trabajo experimental en fases, pre-validación y validación<sup>36</sup>:

Para el desarrollo como tal de la validación, se analizan como mínimo siete ensayos con un grupo básico de “muestras” a correr en cada uno:

- **BK** Blanco de reactivos y procedimiento
- **E.b** Estándar de concentración baja, que nos permita calcular el LDM y LDC.
- **E.m** Estándar de concentración media; aprox. El 50% del rango.
- **E.a** Estándar de concentración alta; aprox. El 90% del rango.
- **Mb** Muestra natural para ver efectos de la matriz real, concentración <50% del rango.
- **Ma** Muestra natural para ver efectos de la matriz real, concentración >>Mb.
- **MbA.b** Mb adicionada con un nivel bajo, máximo el 30% del valor de Mb.
- **MbA.a** Mb adicionada con un nivel alto, mínimo el 50% del valor de Mb.
- **Mc** Muestra o estándar certificado.

La validación emplea un conjunto de pruebas que comprueban todas las hipótesis en las que se basa un método analítico, donde se puede establecer el rendimiento de dicho método, demostrando así si el método es el adecuado para un propósito analítico particular. Las características de rendimiento se pueden determinar mediante parámetros de validación, como: Exactitud, precisión, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango de trabajo, porcentaje de recuperación, robustez e incertidumbre.<sup>46</sup> Al momento de hacer el respectivo análisis estadístico de los resultados se emplean las diferentes herramientas de estadística básica. Para evaluar la validación de un método se pueden incluir

además de las características estadísticas de rendimiento, pruebas interlaboratorios y un control de calidad interno. <sup>37</sup>

Para la validación normalmente se utilizan ciertas mediciones estadísticas, que básicamente nos ayudan a establecer si el método es aceptable.

**Tabla 3.** Mediciones estadísticas básicas.

<b>MEDICIÓN ESTADÍSTICA, FORMULA Y DESCRIPCIÓN</b>	
<b>Media ( <math>\bar{x}</math> )</b>	También conocida como promedio, es la cantidad total de la variable (muestra o medida) distribuida a partes iguales entre cada observación. En términos matemáticos, es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos.
$X = \frac{\sum_{i=1}^n xi}{n}$ <i>Ecuación 2</i>	
<p>Donde:</p> <p><math>xi</math> = valor de la lectura.</p> <p><math>n</math> = número de lecturas.</p>	
<b>Desviación estándar ( <math>\sigma</math>, S )</b>	Es el promedio de lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio.
$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (xi - X)^2}}{n - 1}$ <i>Ecuación 3</i>	
<p>Donde:</p> <p><math>xi</math> = valor de la lectura.</p> <p><math>X</math> = promedio de la totalidad de las lecturas</p> <p><math>n</math> = número de lecturas.</p>	

**Continuación Tabla 3.** Mediciones estadísticas básicas.

<p><b>Coef. de Variación (CV)</b></p>	<p>Desviación estándar dividida por la media. El coeficiente de variación puede ser expresado en porcentaje.</p>
$\% CV = \frac{S}{X} * 100$ <p style="text-align: right;"><i>Ecuación 4</i></p> <p>Donde:  <i>S</i> = desviación estándar de las lecturas  <i>X</i> = promedio de la totalidad de las lecturas</p>	
<p><b>Porcentaje de error (%Er)</b></p>	<p>Es una manera de expresar la exactitud, este porcentaje representa la fracción de imprecisión cometida en una medición. Matemáticamente se define como el cociente entre el error absoluto <math>\Delta x</math> y el valor real <math>X_v</math> de la magnitud.</p>
$\%Error = \frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} * 100$ <p style="text-align: right;"><i>Ecuación 5</i></p> <p>Donde:  <i>xi</i> = valor de la lectura.  <i>X</i> = promedio de la totalidad de las lecturas  <i>n</i> = número de lecturas.</p>	

FUENTE: Doc. Laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB.

#### 4.1.7.1. Marco conceptual de la validación

- **CALIBRACIÓN**

Está definido como un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones<sup>46</sup>.

- **BLANCO (BK)**

Es un sistema físico que no contiene muestra real, es decir que no debería contener el analito de interés, pero que debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método de análisis, ser sometido a las mismas condiciones y al mismo procedimiento que las muestras reales y los estándares<sup>46</sup>.

- **MUESTRA ADICIONADA**

Es una muestra natural o real a la cual se le ha adicionado una cantidad conocida del analito que se estudia. Esta adición debe hacerse en la forma prevista en el diseño de las condiciones de estandarización para que sea reproducible<sup>46</sup>.

- **EXACTITUD**

Es el grado de aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real o aceptado. En los diferentes ensayos que se llevan a cabo en un laboratorio, para controlar la exactitud se hace una comparación con patrones preparados en el mismo laboratorio, y por lo menos un patrón externo CERTIFICADO. Normalmente la exactitud se expresa en términos de error (*Ecuación 5*)<sup>46</sup>.

- **PRECISIÓN**

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando el método se aplica, repetidamente y desde el principio, sobre distintas porciones representativas de una misma muestra. Mide el error aleatorio de un método.<sup>38</sup> para el control de

este, se tienen en cuenta parámetros estadísticos como la desviación estándar (*Ecuación 3*) y coeficiente de variación (*Ecuación 4*)<sup>46</sup>.

- **LÍMITE DE DETECCIÓN**

El límite de detección se define a partir de la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación

*El límite de detección instrumental (LDI)* de un analito se define como, aquella concentración que proporciona una señal instrumental significativamente diferente de la señal de una muestra en blanco, o la señal de fondo.<sup>40</sup>

*El límite de detección del método (LDM)* es la concentración de analito que, cuando se procesa a través del método completo, produce una señal con una probabilidad del 99% de ser diferente del blanco. Para siete réplicas de la muestra, la media debe ser 3,14 s veces superior al blanco, donde s es la desviación estándar (*Ecuación 2*) de siete muestras. Para determinar el LDM estimado, se añade el analito a la matriz de interés para obtener una concentración próxima al LDM estimado; Se analizan diez blancos y se calcula la desviación estándar<sup>46</sup>.

$$LDM = \overline{X_{Bk}} + 3,14 s$$

*Ecuación 6.*

- **LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN**

*El límite de cuantificación* o determinación considerado como el límite de concentración más bajo para mediciones cuantitativamente precisas.<sup>40</sup> Teniendo en cuenta el límite de detección establecido, se analizan diez réplicas de patrones de concentración baja de analito, y se selecciona como límite de cuantificación la concentración que presente precisión y exactitud adecuadas y un coeficiente de variación <10%.<sup>46</sup>

- **RECUPERACIÓN**

Es una medición cuantitativa de pérdidas que impiden una transferencia cuantitativa del analito.<sup>39</sup> Esta capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar

cuantitativamente del analito que ha sido adicionado a una muestra, se expresa como *Porcentaje (%R)* y se calcula como<sup>43</sup>:

$$\%R_M = \frac{C_{MA} - \overline{C}_M}{C_A} * 100$$

*Ecuación 7*

Donde:

$C_M$  = concentración promedio de la muestra no adicionada

$C_{MA}$  = medida de la concentración en la muestra adicionada

$C_A$  = concentración conocida adicionada a la muestra.

- **SENSIBILIDAD**

Mide la capacidad de un método para distinguir pequeñas diferencias en la concentración del analito.<sup>38</sup> La sensibilidad es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Como valor se puede reportar el promedio para las curvas obtenidas en los ensayos de estandarización y en la medición de muestras, indicando su desviación estándar (*Ecuación 2*). Pero normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración<sup>46</sup>:

$$S = \frac{0,0044}{m}$$

Donde:

$m$  = Pendiente de la recta

*Ecuación 8*

- **SELECTIVIDAD**

Es la extensión en la que un método puede utilizarse para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes con un comportamiento similar.<sup>38</sup>

- **LINEALIDAD**

Capacidad de un instrumento de medición para proporcionar una indicación que tenga una relación lineal con una magnitud determinada distinta de una magnitud

de influencia.<sup>39</sup> Hace referencia a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento y se debe verificar si en el laboratorio se cumple el rango y tipo de linealidad que reporta la literatura del método. Por medio de una curva de calibrado, se puede obtener el rango lineal<sup>46</sup>.

$$Y = X * m + L_o$$

*Ecuación 9*

Donde:

$m$  = Pendiente

$r$  = Coeficiente de correlación

$L_o$  = Intercepto con el eje de las Y

#### **4.1.7.2. INCERTIDUMBRE**

La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurando.<sup>34</sup> Es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden atribuirse al mensurando " donde el mesurando puede ser concentración, pH, color etc. La definición de incertidumbre se centra en los valores que el analista cree razonables para atribuírselos a la medida.<sup>48</sup>

##### **Cálculo de estimación de la incertidumbre**

La metodología utilizada se fundamenta en la estimación de la incertidumbre basada en la contribución de las fuentes individuales (metodología recomendada por la EURACHEM).

- **Mensurando**

Para determinar el mensurando (Arsénico) se utilizó el procedimiento de espectrometría de absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo.

$$X = (Y - b)/m$$

*Ecuación 10*

Donde:

**X** = Concentración del metal (mg/L).

**Y** = Señal de absorbancia obtenida para la muestra utilizando curva de calibración definida.

**b** = Intercepto de la curva de calibración sobre el eje de ordenadas (eje y).

**m** = Pendiente de la curva de calibración definida para el arsénico.

- **Fuentes de incertidumbre**

Es importante que para un método validado o verificado por el laboratorio, se realice la determinación de las diferentes fuentes o componentes de la incertidumbre de la medición presentes.

Los valores de la desviación estándar correspondientes a la verificación del material volumétrico utilizado, son los reportados con base en los cálculos de verificación de material volumétrico realizada en el laboratorio.<sup>49</sup>

*Fuente de incertidumbre relacionada con curvas de calibración*

Incertidumbre estándar  $u_{c_0}$  o  $S_{x_0}$  de la curva de calibración relacionada con el analito. Esta **incertidumbre** se obtiene así:<sup>50</sup>

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = S_{x_0}$$

*Ecuación 11*

Donde:

**S** = Desviación estándar residual

**B<sub>1</sub>** = Pendiente de la curva de calibración

**p** = Número de mediciones para determinar la concentración del analito

**n** = Número de mediciones para la curva de calibración

**c<sub>0</sub>** = Concentración determinada del analito

$\bar{c}$  = Valor promedio de los diferentes estándares de calibración.

La desviación estándar residual (o desviación estándar de la regresión) para una curva con ecuación  $y = bx + a$  se obtiene así:

$$S = \sqrt{\frac{Syy - b^2 * Sxx}{n - 2}}$$

*Ecuación 12*

Donde:

**b** = Pendiente de la curva de calibración

**n** = Número de puntos de calibración

**Syy** = Sumatoria de los cuadrados de los residuos (lectura medida “yi” – promedio de las lecturas “y”) =  $\sum (y_i - \bar{y})^2$

**Sxx** = Sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre el valor de la concentración de cada estándar de calibración “xi” y el valor promedio de la concentración de los estándares “x” =  $\sum (x_i - \bar{x})^2$

#### **4.2. MARCO DE ANTECEDENTES**

Hasta la actualidad se tiene conocimiento por contaminación de arsénico en 35 países, sin embargo, las personas que se ven afectadas por la toxicidad este metaloide con lesiones en la piel y otros efectos en la salud se conocen sólo de 11 países.<sup>11</sup> El arsénico es usualmente un componente del agua subterránea que resulta tóxico para la salud humana cuando alcanza ciertos niveles de concentración, produciendo una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales.<sup>10</sup>

Durante 1917-1971, la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico y afecciones a las personas, se registraron en Argentina, Taiwán y México.<sup>11</sup> Pero donde se encuentra que las personas que más sufren por los efectos en la salud por este tipo de contaminación en las aguas subterráneas, son de los países del Sudeste Asiático. Como India, Bangladesh, Taiwán, China, Mongolia, Nepal, Vietnam y Camboya.<sup>10</sup> En Asia, el arsénico se origina a través de la meteorización de las rocas cristalinas del Himalaya y se transporta a través de los sistemas

fluviales. El arsénico en el agua de riego se acumula en el suelo, de donde es absorbido por los cultivos, con lo que entra en la cadena alimentaria poniendo así en peligro la sostenibilidad de la agricultura, ya que su efecto fitotóxico reduce el rendimiento de los cultivos, cabe resaltar que la absorción de este en el arroz constituye la principal fuente de exposición de la población a partir de los alimentos.<sup>12</sup>

El mayor caso de envenenamiento por arsénico de una población en la historia, se encuentra en Bangladesh con millones de personas expuestas por la contaminación de arsénico en las aguas subterráneas.<sup>13</sup> Las consecuencias humanas por la contaminación de arsénico en estas aguas, se expresa a través de la exposición al agua potable y los alimentos. En su máximo de estadísticas, aproximadamente 27 millones de personas bebieron agua con más de 50 (mg/L) y alrededor de 50 millones de personas que bebieron agua con más de 10 (mg/L). La exposición prolongada al arsénico ha producido arsenicosis generalizada, también se manifiestan principalmente enfermedades de la piel, así como la diabetes mellitus, enfermedades vasculares y neuropatía. Probablemente afecciones al corazón, enfermedades pulmonares y múltiples cánceres.<sup>12</sup>

Por otra parte se tienen tres casos puntuales de la ocurrencia del arsénico en las aguas subterráneas en Estados Unidos. Wisconsin, Illinois, y Missouri. Aunque no tuvieron las mismas consecuencias y repercusiones que en Bangladesh, vale la pena mencionarlos.<sup>14</sup> En la zona de Latinoamérica se tienen diferentes casos puntuales como: México, diversas áreas como Durango, Zacatecas, Morelos, Puebla, Guanajuato, Sonora, San Luis de Potosí, Comarca Lagunera, Andocutín, Salamanca y el valle de Zimapán, que manifiestan hidroarsenicismo. La Comarca Lagunera (México) es un área crítica, a raíz de concentraciones de As en los acuíferos excediendo en varias decenas de veces el valor guía aceptado ( $As < 0,01$  mg/L). Esto se atribuye a un origen antrópico (minería y actividades agropecuarias) que desarrolla contaminaciones puntuales, y natural, aportado por hidrotermalismo y/o secuencias sedimentarias portadoras.<sup>15</sup>

En Guatemala, El Salvador y Honduras se han registrado elevadas concentraciones de As ( $As > 0,01$  mg/L) en aguas subterráneas de Mixto, Chimantla y la periferia de Guatemala. En el departamento Santa Ana (El Salvador) y en el valle de Siria (Honduras) hay contaminación cuyo origen se atribuye a la explotación de minerales de Au y Ag. Aunque no se ha hallado información referente a las litologías de los acuíferos. En Perú: El As procede de fuentes mixtas (natural y antrópica) y perjudica aguas superficiales y subterráneas de cuencas de la región cordillerana que fluyen hacia el Océano Pacífico. Se ha registrado As (0,2- 0,4 mg/L) en las cuencas de los ríos Locumba y Rimac, En Puno se encontraron concentraciones de 0,18 mg/L de As sin casos de hidroarsenicismo en pobladores.<sup>15</sup>

Por último en Colombia, la contaminación por arsénico en acuíferos es de origen mixto (antrópico y natural) y afecta a departamentos del sur de Tolima, Caldas y Nariño en Cordillera Central y Occidental. En áreas de vulcanismo neo-Terciario, el As proviene de yacimientos que contienen arsenopirita u otros minerales portadores de trazas de As. Los sedimentos cuaternarios y más jóvenes de abanicos aluviales, las cenizas volcánicas (sur de Tolima) y los materiales finos de alivio reciente con materia orgánica aportan As, el que en Ibagué redundo en una contaminación natural de los acuíferos.<sup>16</sup>

Según los estudios realizados en otros países, donde la población ha tenido a largo plazo la exposición al arsénico en el agua subterránea indican que 1 de cada 10 personas que beben agua que contiene 500 mg/L de arsénico en última instancia, pueden morir por cáncer causado por este mismo.<sup>14</sup> Durante las dos últimas décadas, los estudios epidemiológicos se concentraron en la exposición crónica al arsénico y sus efectos en la salud, si eran cancerígenos y no cancerígenos. En la actualidad, los organismos internacionales que se ocupan de los problemas relacionados del arsénico con la salud, son la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC), la OMS, la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (US-EPA) y algunos otros.<sup>11</sup>

## 5. DISEÑO METODOLÓGICO

El método de análisis que se utilizó fue basado en el “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (3114-As-C) y en el manual del FIAS. Ajustado a las condiciones del laboratorio de aguas y suelos de la CDMB.

### 5.1. PRE-VALIDACIÓN

#### 5.1.1. Montaje de la técnica (As)

En esta etapa se inició haciendo un inventario para los requerimientos de instrumentación para realizar el montaje de la técnica de espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros con un sistema de inyección de flujo FIAS para la determinación de arsénico. Lo primero que se buscó por medio de varios ensayos fue la verificación y optimización de las condiciones de trabajo, después de hacer una búsqueda exhaustiva y comparativa de la literatura consultada.

##### 5.1.1.1. Condiciones de trabajo

- *Equipos*

De acuerdo al instructivo de cada equipo se ajustaron las condiciones de trabajo. Para el espectrofotómetro de absorción atómica (“ATOMIC ESPECTROSCOPY” *Perkin Elmer Aanalyst 300*), se fijó la longitud de onda, combustible, gas oxidante. Y se trabajó en un rango de concentración de 1,0 a 50  $\mu\text{g-As/L}$  y se fijó un LD (Limite de detección) estimado de 1,0  $\mu\text{g-As/L}$ .

Para el sistema de inyección de flujo (“*FIAS FLOW INJECTION ANALISYS SYSTEM*”, FIAS 100), se fijaron los flujos del gas de arrastre, carrier (HCl) y agente reductor (*NaBH4*). Además se fijaron las concentraciones del carrier y agente reductor, así como también se determinó el volumen de muestra a analizar y el tiempo de reacción.

### 5.1.1.2. Tratamiento de muestras y patrones para análisis de (As soluble y As total)

#### a. Muestras y patrones para medir As soluble (Sin digerir)

- Partiendo de un patrón de 1000mg-As/L trazable a la NIST, se preparó una solución intermedia de 10 mg-As/L, de esta solución se preparó otra solución intermedia de 1 mg-As/L y de esta se prepararon los patrones de 5, 10, 20, 30, 40  $\mu\text{g-As/L}$ .
- A 5 mL de cada patrón o muestra, se les adicionaron 5 ml de HCl (conc.) y 5 mL de solución (KI + Ácido ascórbico). Después de 40 minutos se llevó a un volumen de 50 mL.
- Los patrones y las muestras se dejaron estabilizar con un tiempo mínimo de reacción de 3 h. Además se preparó un blanco de las mismas condiciones que los patrones.

#### b. Muestras y patrones para determinar As total (Digeridas)

- De igual manera partiendo de un patrón de 1000mg-As/L trazable a la NIST, se preparó un patrón de 1mg-As/L, el cual se llevó a digestión y de allí se prepararon el resto de patrones 5, 10, 20, 30, 40  $\mu\text{g-As/L}$ . Las muestras también se llevaron a digestión de la siguiente manera.

#### *Digestión:*

- Se tomaron 50 mL de patrón o muestra y a cada uno se le añadió 3,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.5 N) y 5 mL de  $\text{HNO}_3$  (al 5%). Se sometieron cuidadosamente a calentamiento hasta alcanzar un volumen final de 10 mL. Sin permitir que se secan totalmente. Después cada solución obtenida se diluyó a un volumen de 50 mL.

Después de tener los patrones y muestras digeridos, se siguió el mismo procedimiento para el *tratamiento de As disuelto*. Preparando de igual manera un blanco de las mismas condiciones que los patrones.

### 5.1.1.3. Curva de calibración

Una vez se establecieron las condiciones anteriormente mencionadas, de acuerdo al método aplicado. Se realizaron varias curvas de calibración, buscando la de mejor coeficiente de correlación y mejor exactitud.

Una vez montada la técnica y optimizadas las condiciones de trabajo se realizó la pre-validación determinando las siguientes variables:

- Límite de detección del método
- Límite de cuantificación
- Linealidad
- Sensibilidad
- Rango de aplicación

## 5.2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Se corrieron 7 ensayos del grupo “muestras” requeridos para la validación en 7 días diferentes, cada ensayo se corrió por duplicado para un total de 14 datos diarios. Cada grupo de muestras se analizó en el mismo día corriendo todas las muestras en forma paralela.

<b>Bk</b>	Blanco de reactivos y procedimiento
<b>E. Bajo</b>	Estándar de concentración baja (5.0 µg/L)
<b>E. Medio</b>	Estándar de concentración media (10.0 µg/L)
<b>E. Alto</b>	Estándar de concentración alta (30.0 µg/L)
<b>M. Baja</b>	Muestra el Rio vetas punto RV 02 (≈ 24.2 µg/L)
<b>M. Alta</b>	Muestra natural (≈ 31.3 µg/L)

**Mb. A.b** Mb adicionada con un nivel bajo (Adición de 8.0 µg/L)

**Mb. A.a** Mb adicionada con un nivel alto (Adición de 15 µg/L)

### **5.2.1. Análisis estadístico de los resultados**

El análisis estadístico de los resultados se hizo utilizando las fórmulas de los parámetros de validación (4.1.7.1).

### **5.2.2. Estimación de la incertidumbre de la medición**

La incertidumbre se calculó con los datos de la curva de calibración cuando se le leyeron las muestras, utilizando la *ecuación 11* que se expone en el numeral.

## **5.3. PROCEDIMIENTO TÉCNICO**

Una vez satisfechas las condiciones de validez, se redactó el procedimiento técnico para aplicar a las muestras de aguas analizadas en el Laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB. Las muestras de agua subterránea recolectas en el Corregimiento el Llanito para la determinación de arsénico, se analizaron bajo este procedimiento técnico.

## **5.4. PUNTOS DE MUESTREO**

Se seleccionaron 5 puntos de muestreo de acuerdo a la ubicación estratégica de los mismos. Teniendo en cuenta que se pudiera cubrir “toda la población” de la cabecera principal del corregimiento del Llanito. Para la selección de los puntos de muestreo se contó con la orientación de la líder comunal del corregimiento.

## **5.5. ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES FISICOQUÍMICAS EN LAS MUESTRAS SELECCIONADAS**

Luego de haber utilizado el método implementado para la determinación de arsénico se procedió al análisis de las muestras reales que se recolectaron de los pozos de agua subterránea del municipio de Barrancabermeja (Corregimiento el Llanito). Los parámetros que se analizaron adicionalmente (*Tabla 1*) son aquellos que según sus

niveles permisibles, aseguren la calidad del agua de consumo humano siguiendo los procedimientos validados del Laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB.

### **5.5.1. Parámetros de calidad del agua**

#### **COLOR**

##### *Método colorimétrico Platino Cobalto*

- A partir de la solución estándar de 500 unidades de color de Pt-Co/L, se prepararon patrones de 5, 10, 20, 25, 50 y 100 unidades de color Pt-Co/L.
- Se realizó la curva de calibración pasando estos estándares por el espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 450, media hora después de la preparación de los mismos.

*Se tuvo en cuenta:*

- Medir un blanco y realizar el autozero en el equipo, medir el pH de las muestras y medir la absorbancia de las muestras.

#### **TURBIEDAD**

##### *Método Nefelométrico*

- Fue realizada la calibración del equipo que se llevó a cabo usando patrones a partir de la solución de formazina de 4000 NTU. Preparando patrones de 1.0, 10, 100, 1000, NTU.
- Se llenó la celda de muestra hasta la línea (aprox. 30 mL) y se tapó.
- Por últimos se introdujo la celda de las muestras en el compartimiento y así se procedió a leer el valor correspondiente.

#### **pH**

##### *Método potenciométrico*

- Primero se realizó el ajuste del instrumento: para ello se debió seguir las instrucciones del medidor de pH. Se usaron como mínimo dos de las

soluciones buffer, cuyos valores de pH debieron cubrir el rango de pH esperado para las muestras a medir.

- Luego se midió el pH de cada muestra, indicando a su vez la temperatura de la misma; la medida se realizó con una agitación moderada para minimizar la entrada de dióxido de carbono y suficiente como para homogeneizar la muestra. Una vez finalizada la medida se enjuago y seco el electrodo.

## **CLORUROS**

### *Método argentométrico*

- Primero se estandarizó el Nitrato de Plata: 20 mL de la solución de NaCl 0.0141N en un erlenmeyer de 125 mL y se adiciono 1 mL de cromato de potasio. La muestra adquirió un color amarillo, se procedió a titular con solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta que apareció el vire color rojo ladrillo. La concentración calculada del nitrato de plata fue de 0,0136 N.
- Para las muestras fue necesario filtrar. Luego en un erlenmeyer de 250 mL, se toman 100 mL de muestra o una porción diluida a 100 mL si la muestra estaba altamente coloreada, se agregaban 3 mL de suspensión de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), se mezcló, sedimentó y filtró.
- Se ajustó a pH entre 7 y 10 de cada muestra con ácido sulfúrico o hidróxido. Se adicionó 1 mL de solución indicador de cromato de potasio. Se tituló con solución estándar de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) hasta un punto final amarillo rosado.
- Teniendo en cuenta siempre hay que titular un blanco de agua destilada, en las mismas condiciones.

- **DUREZA**

*Método Titulométrico*

- Se lavó toda la vidriería con jabón alcalino, enjuagando con agua de la llave, posteriormente dejándolo en ácido nítrico y por último se enjuago con agua destilada.
- Se tomaron 50 o 100 mL de muestra en un erlenmeyer de 250 mL de acuerdo con el contenido aproximado de dureza. Se Adicionó entre uno y dos mililitros de solución tampón. Para dar un pH de 10.0 a 10.1. Se adicionó una cantidad adecuada del reactivo NET en polvo seco (0.1 a 0.2g) Poco a poco. Luego se tituló con la solución EDTA estándar 0.01 M, en continua agitación, hasta que desaparecieron los últimos matices rojizos y así se registró la cantidad de EDTA consumido.

## **CONDUCTIVIDAD**

*Método Conductímetro*

- Primero debió ser necesario calibrar el conductímetro a una temperatura de 25°C, lo cual fue posible con una solución patrón de cloruro de potasio (1,41 mS/cm (25 °C) Certipur, Merck KGaA).
- Luego se midió la conductividad de las muestras teniendo en cuenta que después de cada medida, se enjuago la celda de conductividad en la solución de cloruro de potasio preparada inicialmente.

## **ALCALINIDAD**

*Método Potenciometrico*

- Se tomó un volumen de 50 mL de muestra y se midió el pH inicial.
- Se titularon las muestras con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 N hasta un pH de 8,2 y luego se continuo la titulación hasta un pH de 4,5.

## **NITRITOS**

### *Método colorimétrico*

- Se preparó inicialmente una curva de calibración partiendo de una solución patrón de nitrito de 250 mg/L. Se prepararon patrones en el rango de: 0, 0.01-0.20 NO<sub>2</sub>-N /L.
- Con las muestras se debió remover los sólidos suspendidos por medio de filtración a través de una membrana de 0,45 µm de diámetro de poro.
- Se tomaron 25 mL de muestra o una porción diluída y se adicionó 1 mL de reactivo de coloración. Para el Desarrollo del color: se ajustó el pH a 7,0.

## **NITRATOS**

### *Método colorimétrico*

- Se partió de una solución intermedia de 100 mg-NO<sub>3</sub>/L. Para la curva de calibración se tuvo la solución intermedia de 10 mg NO<sub>3</sub>-N/L de la cual se preparan las concentraciones: 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mg-NO<sub>3</sub>/L.
- Para la muestras solo si era necesario se filtraron.
- Tratamiento de la muestra: se tomaron 10 mL de muestra, se añadió 1 mL de salicilato de sodio y se sometió a calentamiento (baño maria). Hasta que se evaporó toda la muestra. (digestión)
- A la muestra ya evaporada se le añadió 1 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- Después se le añadió 15 mL de agua destilada y 15 mL de tartrato de sodio-potasio, con lo que se revelaba un color amarillo si tenían nitratos.
- Una vez terminado el tratamiento para revelar la coloración de los patrones y las muestras se debió leer la absorbancia a una longitud de onda de 220 nm.
- Se hizo un blanco bajo el mismo tratamiento de las muestras y patrones.

## **CALCIO Y MAGNESIO**

### *Método de espectrometría de absorción atómica con llama*

- Se realizó la digestión de las muestras, se tomaron 25 mL de muestra y se adicionaron 5 ml de ácido nítrico. Después se procedió a calentar las muestras a una ebullición leve. Se filtraron las muestras digeridas y llevadas aun matraz y volumen de agua destilada una vez estaban a temperatura ambiente. Previamente se le adicionaron 0,5 mL de la solución de óxido de lantano.
- Por último se realizaron las curvas respectivas de cada elemento y se procedía a pasar al equipo de absorción atómica.

## **SULFATOS**

### *Método turbidimetrico*

- Se tomaron 100 mL de la muestra en un erlenmeyer de 125 mL, se adicionaron 20 mL de la solución buffer A + 1ml de la solución BaCl<sub>2</sub> con agitación constantemente durante 60 segundos cada muestra.
- Luego se colocó en la celda de espetofometro de UV- Vis cada muestra y a los 5 min se procedió a medir a 420 nm. Obteniendo así las absorbancias y concentraciones.

## **HIERRO**

### *Método de espectrometría de absorción atómica con llama*

- Se determinó por adsorción atómica aspiración directa, fueron realizados los patrones respectivos de las curvas y se procedió a pasar las muestras. Obteniendo así las concentraciones presentes del metal en cada muestra.

## E. COLI

### *Método de filtración por membrana*

- Primero se debió tener en cuenta la preparación de todo el material de vidrio ya que debía estar completamente libre de microorganismos.
- Luego se procedió a filtrar 100ml de cada muestra por medio de un sistema de filtración al vacío, realizando pequeños lavados con agua esterilizada. Una vez terminado se retiró el filtro y se introdujo en una caja Petri y esta a su vez en una incubadora a una temperatura de 35-37°C por 24h.

### 5.5.2. Calculo del IRCA

Para hacer este cálculo primero se hizo un análisis comparativo de los resultados obtenidos con la tabla 1, donde se exponen los valores máximos aceptables indicados por la resolución No. 2115 y los puntajes de riesgo asignados a cada uno. Se clasifico según su nivel de riesgo para el consumo humano.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Pre-validación Arsénico

#### 6.1.1. Condiciones de trabajo

- *Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Aanalyst 300:*

**Tabla 4.** Condiciones de trabajo espectrofotómetro de absorción atómica.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Slit	Combustible	Oxidante	Rango de trabajo (µg-As/L)	LD Estimado (µg-As/L)
Arsénico	193.7	0.7	Acetileno	Aire (60)	5.0 – 40	1,0

FUENTE: Autores.

- Sistema de inyección de flujo, FIAS:

**Tabla 5.** Condiciones óptimas de trabajo para el FIAS.

Elemento	Gas de arrastre	Carrier	Agente reductor	Vol. muestra analizada (µL)	Tiempo de lectura (s)
Arsénico	Nitrógeno	Ácido Clorhídrico (HCl) 10%	Borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> ) [0.2%- NaBH <sub>4</sub> en NaOH 0.05%]	500	45
Flujo (mL/min)	50	11- 9	4-7		

FUENTE: Autores.

### 6.1.2. Tratamiento de muestras y patrones para análisis de (As disuelto y As total)

Para el tratamiento de las muestras se definieron las concentraciones de reactivos de reacción necesarios, y fijo un tiempo de reacción mínimo de 3 horas para alcanzar una estabilidad en la lectura de los patrones y muestras.

### 6.1.3. Curvas de calibración

Se prepararon dos tipos de curvas de calibración, para arsénico soluble y para arsénico total. La diferencia entre cada una de ellas está en el tratamiento de los patrones y muestras (5.1.1.2).

Se trabajó en un rango de concentración de 5 hasta 40 µg-As/L. Para escoger la curva de trabajo se realizaron seis curvas de calibración, que se muestran a continuación:

**Tabla 6.** Datos curvas de calibración Arsénico.

Estándar (µg-As/L)	Curva As-sin digerir				Curva As- digerida	
	curva #1	curva #2	curva #3	curva #4	curva #5	curva #6
5	0,019	<b>0,019</b>	0,007	0,024	0,016	0,022
10	0,035	<b>0,040</b>	0,020	0,049	0,035	0,049
20	0,076	<b>0,081</b>	0,048	0,092	0,080	0,099

**Continuación tabla 6.** Datos curvas de calibración Arsénico.

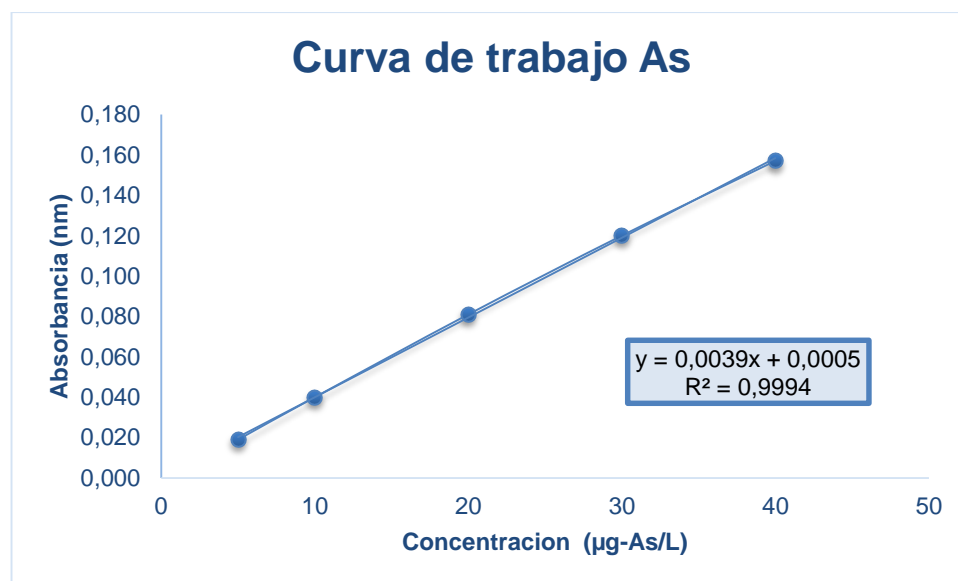
<b>30</b>	0,119	<b>0,120</b>	0,081		0,123	0,142
<b>40</b>	0,161	<b>0,157</b>	0,108	0,189	0,149	0,193
<b>Coefficiente de correlación</b>	0,9989	<b>0,9994</b>	0,9988	0,9967	0,9915	0,999

FUENTE: Autores

Al comparar las absorbancias de las curvas sin digerir y digeridas se observa un comportamiento similar, a diferencia de la curva 3 debido a que su tiempo de reducción del arsénico fue menor (1h) de lo cual se concluye que para los patrones no es necesaria la digestión.

Teniendo en cuenta el coeficiente de correlación la curva que mostró un mejor comportamiento lineal, fue la curva #2 ( $R^2= 0,9994$ ). Además esta curva se volvió a leer y se obtuvieron valores similares a los obtenidos al principio.

**Figura 1.** Curva de trabajo Arsénico.



FUENTE: Autores.

Se seleccionó la curva de trabajo (Fig. 1), pero hay que tener en cuenta que dependiendo de la concentración que se quiera leer, se elige el tratamiento de la

muestra. Como se observa las absorbancias son mayores cuando los patrones y muestras son digeridos, lo que facilita la lectura para las muestras con concentraciones muy bajas.

- *Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)*

En la siguiente tabla se presentan los resultados de las lecturas del “blanco” para la cuantificación del límite de detección:

**Tabla 7.** Lectura “blanco” para arsénico.

<b>Ensayo</b>	<b>Blanco (µg-As/L)</b>
1	0,23
2	-0,25
3	-0,22
4	-0,30
5	-0,10
6	0,15
7	0,12
8	0,15
9	-0,52
10	-0,35
11	0,28
12	0,12
13	0,45
14	0,12
<b>Promedio</b>	<b>-0,01</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0,28</b>
<b>LD</b>	<b>0,9 µg-As/L</b>
<b>LQ</b>	<b>2,2 µg-As/L</b>

FUENTE: Autoras.

Calculando el límite de detección del método (*Ecuación 6*) y el límite de cuantificación, usando las formulas se obtuvo como se puede ver en la tabla 7 que el **LDM= 0,9 ≈ 1,0 µg-As/L** y el **LC= 2,2 µg-As/L**.

En este caso, a partir de 1 µg-As/L es posible asegurar que se puede detectar la presencia de arsénico en una muestra de agua, por el método de espectrometría de absorción atómica con un sistema de inyección de flujo (FIAS).

Y para asegurar cuanta es la mínima cantidad de arsénico que se puede cuantificar, se escogieron patrones de 1.0, 2.5 y 5.0 µg-As/L y tras hacer el análisis para verificar ese límite de detección, se obtuvo lo siguiente:

**Tabla 8.** Patrones para determinación del LC.

Medición	Patrones (µg/L)		
	1,00	2,50	5,00
1	0,38	1,93	5,28
2	0,82	1,96	5,91
3	0,25	2,08	4,84
4	0,72	1,93	4,84
5	0,41	2,16	4,54
6	0,55	2,10	4,96
7	0,24	2,11	5,24
8	0,47	1,78	5,11
9	0,55	1,81	5,69
10	0,63	1,29	4,83
11	0,54	1,42	4,45
12	0,29	1,58	4,63
13	0,60	1,87	4,82
14	0,30	1,42	5,27
<b>Promedio <math>\bar{X}</math></b>	<b>0,482</b>	<b>1,817</b>	<b>5,029</b>
<b>Desviación estándar s</b>	<b>0,1792</b>	<b>0,2845</b>	<b>0,4186</b>
<b>Coef. de Variación CV</b>	<b>37,2</b>	<b>15,7</b>	<b>8,3</b>
<b>% Error</b>	<b>51,8</b>	<b>27,32</b>	<b>0,58</b>

FUENTE: Autoras.

De acuerdo a los resultados obtenidos las lecturas de los patrones de 1 y 2,5 µg-As/L muestran que las mediciones varían significativamente entre sí, el valor promedio fue menor al valor real, con altos porcentajes de error de 51,8 % y 27,32 % respectivamente. Y coeficientes de variación superiores al 10%, lo cual quiere decir que las mediciones son imprecisas e inexactas a estas concentraciones.

Por el contrario en el patrón de 5 µg-As/L, las lecturas se acercan al valor teórico, con un mínimo error del 0.58% y un coeficiente de variación menor al 10% lo cual representa mediciones con precisión y exactitud estadísticamente aceptables, por lo tanto se fija este como límite de cuantificación.

Seleccionada la curva de trabajo para la determinación de arsénico, fueron definidas las características de pre-validación del método:

**Tabla 9.** Resultados Pre-Validación.

<b>Variables</b>	<b>Resultado</b>
Límite de detección (LD)	2,2 µg-As/L
Límite de cuantificación (LQ)	5,0 µg-As/L
Linealidad	Hasta 40 µg-As/L
Sensibilidad	1,1 µg-As/L
Rango de aplicación	5,0 A 40 µg-As/L

FUENTE: Autores.

## **6.2. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA**

En la *Tabla 10*, se registran los resultados obtenidos en la “corrida de muestras” para la etapa de validación del método de determinación de arsénico en aguas por espectrometría de absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS).

**Tabla 10.** Resultados de la “Corrida de muestras”, validación arsénico.

ENSAYO	Bk	Eb 5,0 (µg-As/L)	Em 10,0 (µg-As/L)	Ea 30,0 (µg-As/L)	Mb (µg-As/L)	Ma (µg-As/L)	MbAb (µg-As/L)	MbAa (µg-As/L)
1	0,005	5,01	10,14	29,2	22,9	38,6	29,5	36,2
	0,003	5,20	9,64	29,7	23,1	40,5	29,3	37,9
2	0,003	4,65	10,14	31,8	18,6	39,8	31,5	36,7
	0,002	4,56	9,56	31,7	21,5	37,6	30,1	33,1
3	0,000	5,71	11,14	29,0	20,4	36,8	29,3	32,8
	0,002	4,54	9,84	30,2	20,8	41,2	31,5	34,5
4	-0,001	5,26	8,35	28,5	20,6	35,5	31,6	33,5
	0,001	4,96	9,33	29,3	22,2	39,6	27,6	32,4
5	0,002	5,24	11,20	31,2	23,8	37,8	31,9	34,0
	0,003	5,91	9,60	32,3	23,3	36,7	30,8	33,0
6	0,007	5,11	8,84	28,5	21,1	38,6	31,4	33,4
	0,001	5,69	9,70	29,6	22,9	37,2	29,9	33,2
7	0,002	4,83	9,32	30,5	21,3	40,2	30,2	32,9
	0,005	4,450	10,40	30,8	21,8	39,6	30,3	34,1

FUENTE: Autoras.

Las adiciones baja y alta realizadas a Mb, fueron de 8 y 15 µg- As/L, a partir de un patrón de 1000 mg-As/L trazables a la NIST. A continuación se presenta el análisis estadístico para las muestras analizadas:

**Tabla 11.** Datos estadísticos para las muestras analizadas

ENSAYO	Eb 5,0 (µg-As/L)	Em 10,0 (µg-As/L)	Ea 30,0 (µg-As/L)	Mb (µg-As/L)	Ma (µg-As/L)	MbAb (µg-As/L)	MbAa (µg-As/L)
<b>Promedio</b>	5,075	9,8	30,2	21,7	<b>38,6</b>	<b>30,4</b>	37,100
<b>Desviación estándar</b>	0,461	0,782	1,249	1,41	1,67	1,199	1,656
<b>CV, %</b>	9,1	8,0	4,1	6,5	4,34	4,0	4,5
<b>% Error</b>	1,49	-2,00	0,55				
<b>% Recuperación</b>						108	102
<b>Número de datos</b>	14	14	14	14	14	14	14
<b>Mínimo</b>	4,450	8,350	28,500	18,600	35,500	27,600	32,400

**Continuación tabla 11.** Datos estadísticos para las muestras analizadas.

<b>Máximo</b>	5,910	11,200	32,300	23,800	41,200	31,900	37,900
<b>Intervalo</b>	1,46	2,85	3,80	5,20	5,70	4,30	5,50
<b>T bajo</b>	1,36	1,85	1,33	2,22	1,82	2,29	2,24
<b>T alto</b>	1,81	1,79	1,71	1,46	1,58	1,29	0,48
<b>T teórico</b>	2,37	2,37	2,37	2,37	2,37	2,37	2,37

FUENTE: Autoras.

En la *Tabla 11* se puede observar que la variabilidad de los datos obtenidos en la “corrida de muestras”, evaluada con el coeficiente de variación, es menor al 10%, lo cual permite decir que el método genera resultados precisos. Valor establecido por el laboratorio (Precisión= 10%).

Con respecto a la exactitud del método, los porcentajes de error obtenidos al momento de analizar los estándares, se encuentran en un valor aceptable, todos menos al 10%.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en obtenidos en las adiciones baja y alta a la muestra del rio vetas, 108% y 102% respectivamente, se encuentran dentro del intervalo establecido en el estándar métodos que va del 85 a 115 %. Lo que nos indica que el método tiene la capacidad de cuantificar una cantidad específica de analito adicionado a una muestra de concentración conocida.

En ninguno de los casos el valor de  $t$  calculado, supera el valor de  $T$ - teórico = 2,37 (por los 14 datos). Por tanto no es necesario rechazar datos en las muestras analizadas.

- **Estimación de la INCERTIDUMBRE de la medición**

#### ***Identificación de fuentes de incertidumbre***

**Tabla 12.** Fuentes de incertidumbre para el análisis de arsénico.

PROCEDIMIENTO	Factor Crítico en la Cuantificación	
	Aplica Incertidumbre	No Aplica Incertidumbre
Preparación de la solución madre de 10 mg As/L	x	
Preparación de la solución intermedia de 100 µg As/L	x	
Preparación de las soluciones de trabajo x 5	x	
Reducción con yoduro de las soluciones de trabajo x 5	x	
Preparación de BK de curva		x
Construcción de la curva de calibración	x	
Digestión de la muestra	x	
Reducción con yoduro de la muestra	x	
Preparación de BK de muestra		x

FUENTE: Autoras.

En la *tabla 13*, se pueden observar toda la evaluación de las fuentes de incertidumbre, estimando una incertidumbre extendida de **0,06**.

**Tabla 13.** Cálculo de estimación de la incertidumbre para arsénico.

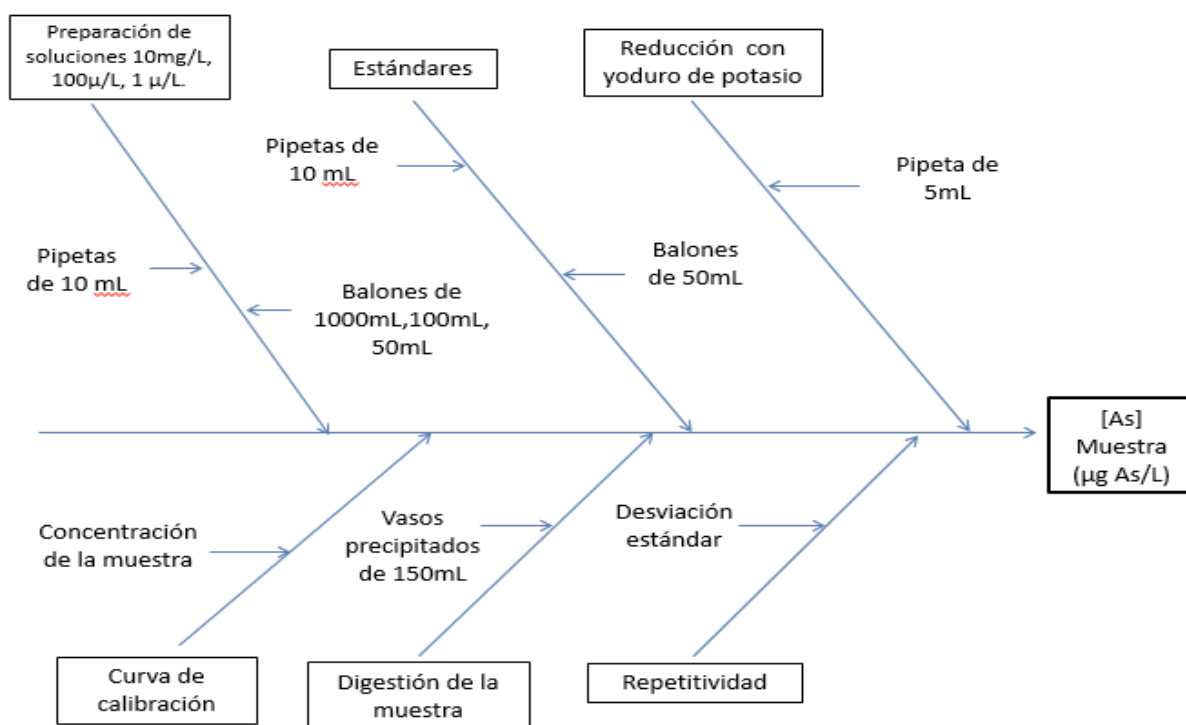
<b><i>Dilución inicial de la muestra *10</i></b>		
<b><i>Alícuota de la muestra a diluir (Vi) 5ml</i></b>		
Exactitud pipeta volumétrica 5 ml clase A	Exactitud	0,0150
	<b>u1</b>	<b>0,00866</b>
Incertidumbre ( $\mu$ ) en la calibración de la pipeta volumétrica 5ml	Incertidumbre $\mu$	
	<b>u2</b>	<b>0,0000</b>
Error (E) en la medición de la pipeta volumétrica 5ml determinado en la calibración	Error E (g)	
	<b>u3</b>	<b>0,0000</b>
División D de la escala de pipeta volumétrica 5ml	División escala D	
	<b>u4</b>	<b>0,00000</b>
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración de la pipeta volumétrica 5 ml	Volumen x del material volumétrico	5,00
	Diferencia de temperatura	5
	<b>u5</b>	<b>0,00303</b>

<b>Continuación tabla 13. Cálculo de estimación de la incertidumbre para arsénico.</b>		
Dispersión de las mediciones de la pipeta volumétrica de 5ml (Verificación )	Desviación estándar, s	<b>0,0020</b>
	número e mediciones, n	13
	<b>u6</b>	<b>0,00056</b>
<b>Incertidumbre combinada en Vi</b>	<b>Uc 1 (en Vi)</b>	<b>0,0092</b>
<b><i>Volumen final de aforo de la alícuota (Vf) 50ml</i></b>		
Tolerancia del balón volumétrico 50ml clase A	Tolerancia T del material	0,06
	<b>u7</b>	<b>0,0346</b>
Incertidumbre ( $\mu$ ) en la calibración del balón volumétrico	Incertidumbre $\mu$	
	<b>u8</b>	<b>0,0000</b>
Error (E) en la medición del balón volumétrico determinado en la calibración	Error E (g)	
	<b>u9</b>	<b>0,0000</b>
Efecto de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura de calibración del balón volumétrico 50ml	Volumen x del material volumétrico	50
	Diferencia de temperatura	5
	<b>u10</b>	<b>0,0303</b>
Dispersión de las mediciones del balón de 50ml (Verificación)	Desviación estándar, s	<b>0,0037</b>
	número de mediciones, n	10
	<b>u11</b>	<b>0,0012</b>
<b>Incertidumbre combinada en Vf</b>	<b>Uc 2 (en Vf)</b>	<b>0,0460</b>
Factor de dilución	F	10
<b>Incertidumbre estándar relativa en la dilución</b>	<b>IER 1 (Dilución)</b>	<b>0,0206</b>
<b><i>Curva de calibración</i></b>		
Incertidumbre estándar en la concentración del analito	Sxo	0,460
Concentración de la muestra obtenida por interpolación	Co	21,0
<b>Incertidumbre estándar relativa en la concentración del analito</b>	<b>IER 2 (conc. Analito curva de calibración)</b>	<b>0,0219</b>
<b>Incertidumbre combinada total</b>	<b>Uctotal</b>	<b>0,0300</b>
<b>Incertidumbre expandida del método</b>	<b>Uexp mét</b>	<b>0,0601</b>

Concentración del analito en la muestra original	C	21,0000
Incertidumbre expandida U en la medición	U	1,2619
Expresión del resultado		
21,00	±	1,2619

- Diagrama causa-efecto

Figura 2. Diagrama de causa-efecto.



FUENTE: Autoras.

### 6.3. PROCEDIMIENTO TÉCNICO

Este documento está disponible en el laboratorio de aguas y suelos de la CDMB.

### 6.4. PUNTOS DE MUESTREO

El día 21 de abril de 2014 se recolectaron las muestras en los puntos escogidos del municipio de Llanito. Cada punto representa a cada uno de los pozos artesanales de agua subterránea que abastecen a la población.

- **Pozo 01**, este pozo sule de agua a un restaurante.
- **Pozo 02**, abastece de agua aproximadamente a 11 familias, un promedio de 50 personas.
- **Pozo 03**, este pozo está localizado cerca a la ciénaga San Silvestre. Y abastece a más de 40 familias.
- **Pozo 04**, barrio “Loma Fresca”. Se encuentra cerca al cementerio central del corregimiento. En este lugar se vende el agua por medio de una manguera, dependiendo del tiempo es el precio.
- **Pozo 05**, barrio “el Guamo”. Este pozo lo hizo el acueducto pero fue solo un proyecto incompleto. De acá se abastecen aproximadamente 6 familias.

**Figura 3.** Puntos de muestreo P 01 y P 02.



FUENTE: Autoras.

**Figura 4.** Puntos de muestreo P 03, P 04, P 05.



FUENTE: Autoras.

#### 6.5. VARIABLES FISICOQUÍMICAS ANALIZADAS EN LAS MUESTRAS SELECCIONADAS

- *Determinación de arsénico en los pozos seleccionados*

**Tabla 14.** Resultado arsénico en los pozos del llanito, Barrancabermeja.

POZOS	As Disuelto [μg-As/L]	As Total [μg-As/L]	Valor reportado μg-As/L
P01	-0,35	0,45	<5,00
P02	0,57	1,22	<5,00
P03	0,35	1,35	<5,00
P04	1,18	0,98	<5,00
P05	-0,10	0,69	<5,00

FUENTE: Autoras.

La concentración de arsénico en las muestras de los pozos es mínima, lo que quiere decir que las muestras contienen trazas del analito. Las muestras se leyeron bajo los dos tratamientos planteados para ellas. Para determinar tanto el arsénico disuelto como el total, con la única diferencia en que para el arsénico total las muestras se sometieron a una digestión ácida para lograr una completa

descomposición del analito. Como se registró en la *Tabla 12*, las muestras que fueron sometidas a dicha digestión aumentaron sus absorbancias, pero los resultados fueron similares. Debido al límite de cuantificación determinado el valor que se reporta es  $<5,00 \mu\text{g-As/L}$ , porque por debajo de esta concentración no se puede asegurar la cuantificación del analito.

En el corregimiento el llanito tiene aproximadamente 2.000 habitantes que viven en la cabecera principal de este, además se tiene un estimado de 25 pozos de aguas subterráneas para abastecer dicha población. Para ubicarnos en el plano mundial de las importantes repercusiones que tiene la presencia de arsénico en las aguas subterráneas, vamos a citar tres casos específicos.

- Tal vez el caso de mayor preocupación por contaminación con arsénico de aguas subterráneas a nivel mundial es el de Bangladesh, donde se tuvo el envenenamiento más grande de una población en la historia, se estimó que de 125 millones de habitantes entre 35 millones y 77 millones estaban en riesgo de beber agua contaminada. Se realizaron en total 400 mediciones y la mitad de ellas las concentraciones estaban por encima **50 mg-As/L**.<sup>12</sup>
- En Valladolid, España en el año 2000 se detectan los primeros pozos con elevados niveles de As en la zona de Íscar. Se llevó a cabo un muestreo de 63 puntos situados en la zona afectada y el valor medio hallado fue de **38  $\mu\text{g-As/L}$**  donde el 88 % de los pozos superaron la concentración de  $10 \mu\text{g/L}$ .<sup>51</sup>
- En la provincia de San Luis, Argentina, se encontró la mayor problemática en lo que refiere a este tipo de contaminación en Suramérica, debido a que se obtuvieron valores entre 0,05 y 0,10 mg-As/L apreciándose así que la mayor parte del territorio provincial tiene agua subterránea que no cumple con dicha norma de potabilidad y sólo el 20% de su superficie total cuenta con agua subterránea apta para consumo humano.<sup>6</sup>

Si bien en este proyecto los cinco pozos seleccionados del corregimiento el llanito no contenían una cantidad significativa de arsénico, se tenía que dejar un

precedente en el que quedara como evidencia de que no hay una presencia significativa de arsénico y que por lo tanto no se puede hacer una relación directa con las prácticas industriales de la zona.

Para comprobar que no hay un efecto matriz de arsénico en las muestras se hicieron 2 adiciones a la muestra del pozo 05:

**Tabla 15.** Resultados adiciones As Disuelto a la muestra P 05.

Medición	P 05 DISUELTO	P 05 + 8 µg-As/L	P 05 + 15 µg-As/L
1	-1,6	7,8	14,3
2	0,6	8,5	16,8
3	-1,1	6,3	16,7
4	0,1	9,5	15,9
5	1,4	8,1	15,8
6	0,1	9,9	17,9
<b>Promedio</b>	-0,1	8,4	16,2
<b>Desviación estándar</b>	1,08	1,3	1,2
<b>% Recuperación</b>		105	109

FUENTE: Autoras.

**Tabla 16.** Resultados adiciones As Total a la muestra P 05.

Medición	P05 TOTAL	P 05 + 8 µg-As/L	P 05 + 15 µg-As/L
1	1,0	8,3	17,4
2	2,1	8,6	15,3
3	0,3	9,0	15,4
4	0,6	8,6	19,4
5	1,8	7,8	14,3
6	0,1	8,1	14,6
<b>Promedio</b>	1,0	8,4	16,1
<b>Desviación estándar</b>	0,8	0,4	2,0
<b>% Recuperación</b>		93,1	101

FUENTE: Autoras.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en las adiciones baja y alta, para As disuelto a la muestra P 05, 105% y 109% respectivamente, se encuentran dentro del rango permisible que va del 85 a 115 %. De igual manera en las adiciones baja y alta, para As total a la muestra P 05, 93 % y 101 % respectivamente, se observó

que también están dentro del rango permisible. Lo que reitera que el método tiene la capacidad de cuantificar una cantidad específica de arsénico adicionado a una muestra de concentración conocida.

**Tabla 17.** Resultados variables fisicoquímicas de los puntos de muestreo.

PARAMETRO QUIMICO	No. MUESTRA				
	P01	P02	P03	P04	P05
pH (Unidades)	5,10	5,13	5,32	5,46	5,19
COLOR (unidades Pt/Co)	6,9	2,5	4,2	7,8	4,3
CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	101	79	138	111	123
TURBIDEZ (N.T.U)	0,84	1,35	0,61	0,99	0,19
ALCALINIDAD (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	6,80	6,16	7,20	6,84	7,58
CALCIO (mg Ca/L)	3,25	1,87	3,74	2,35	3,14
MAGNESIO (mg Mg/L)	0,16	0,34	2,66	0,14	0,66
HIERRO (mg Fe/L)	0,10	0,08	0,13	0,10	< 0,05*
DUREZA TOTAL (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	8,8	6,1	20,3	6,4	10,6
SULFATOS (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ )	9,44	<3,00*	5,94	<3,00*	0,44
CLORUROS (mg Cl-/L)	12,4	8,7	21,6	14,9	14,7
NITRATOS (mg $\text{NO}_3^-/\text{L}$ )	1,59	2,86	2,92	4,39	2,96
NITRITOS (mg $\text{NO}_2^-/\text{L}$ )	<0.003*	<0.003*	<0.003*	<0.003*	<0.003*
ARSÉNICO ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	<5,00**	<5,00**	<5,00**	<5,00**	<5,00**
COLIFORMES TOTALES (UFC/100 $\text{cm}^3$ )	9	49	288	92	436
COLIFORMES FECALES (UFC/100 $\text{cm}^3$ )	9	49	288	92	436

\*Límite de cuantificación del método del Laboratorio de Aguas y Suelos de la CDMB.

\*\* Limite de cuantificación del método validado en este trabajo de grado.

FUENTE: Autoras.

Al comparar con la resolución No. 2115 de 2007, por el *Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial*, la cual señala las

características de control para la calidad del agua potable apta para consumo humano, en cuanto a las características químicas que tienen implicaciones sobre la salud (*Tabla 1*). Se tiene que todos los parámetros cumplen con los valores mínimos aceptables, a excepción del pH, coliformes fecales y coliformes totales. Lo que sugiere una contaminación microbiológica del agua para consumo humano.

### 6.5.1. Calculo del IRCA

**Tabla 18.** Puntaje de riesgo para cada parámetro.

PARAMETRO QUIMICO	No. MUESTRA				
	P01	P02	P03	P04	P05
pH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
COLIFORMES FECALES	25	25	25	25	25
COLIFORMES TOTALES	15	15	15	15	15
TOTAL PUNTAJES DE RIESGO	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
% IRCA	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1

FUENTE: Autoras.

Al comparar los resultados de los resultados obtenidos de cada muestra analizada con los valores mínimos aceptables que sugiere la resolución No. 2115 de 2007, se encontraron parámetros que no cumplían. Utilizando un instrumento básico para garantizar de alguna manera el agua para consumo humano, se calculó el IRCA.

Analizando los puntajes de riesgo, en general se observa que todos los pozos tienen el mismo puntaje, 41.5. Para hallar el % del IRCA se debe tener en cuenta que la sumatoria de los puntajes de riesgo asignados a todas las características analizadas fue de 74 (*Ver tabla 1*). Por lo tanto nos da un %IRCA de 56,1.

Con base en el análisis comparativo con la resolución de acuerdo a la *tabla 2*, podemos decir que estas aguas están clasificadas con nivel de riesgo ALTO para la

salud humana. Por tanto la autoridad sanitaria de la zona debe tomar las medidas pertinentes.

## 7. CONCLUSIONES

- ✓ El arsénico es un importante objeto de análisis en las aguas para consumo humano, porque es un metal que tiene serios efectos nocivos en la salud.
- ✓ El método validado para la determinación de arsénico es selectivo y está en la capacidad de determinar cuantitativamente concentraciones por encima de 5  $\mu\text{g-As/L}$ . Y tiene la capacidad de determinar concentraciones añadidas de arsénico a una muestra de agua natural de acuerdo a su porcentaje de recuperación que está en el rango de recuperación establecido 85 a 115 %.
- ✓ La validación del método de determinación de arsénico por espectrometría de absorción atómica acoplado a un sistema de inyección de flujo (FIAS), sirvió para asegurar la veracidad de los resultados de las concentraciones de arsénico en los pozos seleccionados de agua subterránea del llanito.
- ✓ Se puede descartar la presencia de altos niveles de arsénico en los pozos analizados.
- ✓ No se puede afirmar que existe una relación directa entre la actividad petrolera en la zona con las bajas concentraciones de arsénico encontradas en los pozos seleccionados.
- ✓ Se pudo hacer un análisis de las características físicas, químicas y microbiológicas de las aguas de los pozos que abastecen la cabecera principal del corregimiento del llanito en el municipio de Barrancabermeja, obteniendo una idea de la calidad del agua para consumo humano.
- ✓ Según el valor calculado del IRCA, el agua de los pozos seleccionados del llanito no es apta para consumo humano. Estas aguas representan un alto riesgo para la salud humana.
- ✓ Con este trabajo de grado se deja un precedente de la idea de la calidad del agua del corregimiento el llanito. Y se sugiere a manera de recomendación

que las autoridades sanitarias tomen las medidas pertinentes y se verifiquen los resultados.

## **8. DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS**

Se dará una copia a la secretaria de salud del municipio de Barrancabermeja de los resultados del análisis de la calidad del agua de los pozos que están abasteciendo a la comunidad del Ilanito. Y por medio de esta dependencia de la estructura administrativa municipal dar a conocer a la comunidad los resultados de la calidad del agua que diariamente consumen.

## BIBLIOGRAFÍA

1. OMS “Guías de la OMS para la calidad del agua potable: Agua, saneamiento y salud (ASS)”. encontrado en: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/guidelines/es/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/es/).
2. Figueruelo, A. E.; Marino, D. M. “Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales”. Editorial Reverté, S.A. España, **2004**, p. 458.
3. República de Colombia, Ministerio del Medio Ambiente, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). “Estudio nacional del agua. Colombia”. Colombia, **2007**, PDF.
4. OMS. “Arsénico”. Nota descriptiva N°372. Diciembre, **2012**, tomado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
5. Rodríguez, O. C; Vargas, N O.; Jaramillo, O; Piñeros, A; Cañas, H. “Oferta y uso de agua subterránea en Colombia, Estudio Nacional del agua”. IDEAM, Capítulo 4, **2010**, p. 112.
6. Navoni, Julio A. De Pietri; Garcia, Diana; Villaamil, Susana; Lepori, C. Edda. “Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires”. En: Pan American Journal of Public Health **2012**, 31 (1), p. 1-8.
7. TABORDA, L. DIANA F.; alternativas para la eliminación de arsénico en lodos y cortes de perforación utilizados en el sector hidrocarburos. Universidad libre, facultad de ingeniería, Bogotá D.C. **2011**

8. Carabelli, Francisco. "El arsénico liberado por la megaminería – Parte 1". **Octubre 2011**. Tomado de :[http://alertaparacatu.blogspot.com/2011/10/el-arsenico-liberado-por-la-megamineria\\_26.html](http://alertaparacatu.blogspot.com/2011/10/el-arsenico-liberado-por-la-megamineria_26.html)
9. International Groundwater Resources Assessment Center (IGRAC) Trabajo Internacional. "Guía para el: Seguimiento General de las Aguas Subterráneas". Informe n° GP 2006 – 1, unesco. 11 p.
10. Bocanegra, O. C.; Bocanegra, E. M.; Álvarez, A. A. "Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud". En: Groundwater and Human Development **2002**. 21 p.
11. Smedley, P. L.; David, G. K.; "Arsenic in groundwater and the environment". En: essentials of medical geology. **2013**. 279-280p.
12. Smedley, P. L.; David, G. K.; "Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh". En: British Geological Survey, Department of Public Health Engineering (Bangladesh). **2001**. 181 – 192 P.
13. SMITH, A. H.; LINGAS, E. O.; RAHMAN, M.; "Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh a public health emergency". En: Bulletin of the World Health Organization. **2000**. Vol. 78. 1093 p.
14. Callejas, M. Diana C. "Detección de arsénico de origen natural en el agua subterránea en Colombia". Universidad de los Andes, **2007**.
15. Litter, M. "Problemática de la presencia de arsénico en aguas de Iberoamérica". V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, Argentina, **2008**.

- 16.** Nicolli, H B.; “Arsénico en aguas subterráneas de Latinoamérica: panorama y perspectivas”. Instituto de Geoquímica, Centro de Investigaciones San Miguel (CONICET), Buenos Aires, Argentina.
- 17.** Lopez, F. Antonio; M, M. Carlos. “Libro de la salud cardiovascular del hospital clínico San Carlos y la Fundacion BBVA”. 631 p.
- 18.** Kumar, M. Badal; Suzuki, Kazuo T.; Arsenic round the world: a review. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Chiba 263 - 8522, Japan **2002**.
- 19.** Lillo, J. “Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas”. En: Universidad Complutense, Facultad de ciencias geológicas, España, **2009**,
- 20.** Baird, C; “Química ambiental”. Editorial Reverté, S.A. España, **2001**, 422-423-424 P.
- 21.** Sawyer, N.; McCarty, L. P; Parkin, F. G; “Química para ingeniería ambiental”. McGraw-Hill 4 ed, Colombia, **2001**, 690 p.
- 22.** CHÁVEZ, M; “Evaluación de dos técnicas analíticas para la especiación de arsénico en aguas superficiales del sur del Perú”. En: Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública. Vol. 26, **2009**, 20-26 p.
- 23.** OMS. Arsenic in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza), Organización Mundial de la Salud (WHO/SDE/WSH/03.04/75). **2011**. 2-10p.

24. Harrison, R. M. "El medio ambiente: Introduccion a la química medioambiental y a la contaminación" Editorial Acribia, S.A, Zaragoza. España, **2003**, 116-117.
25. Chang, R; Colledge, W; "Química". McGraw-Hill, 7 ed, Mexico, **2002**, 150 p.
26. Spiro, G. T; Stigliani, M. W; "Química medioambiental". Pearson Prentice Hall, 2ed, Madrid, **2004**. 450 -451 p.
27. GEÓL, M. A.; "Arsénico en el agua subterránea". En: Investigador del CONICET. La Plata, octubre del **2009**.12-17p.
28. Smedley P.L; Kinniburgh D.G; "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters". En: Applied Geochemistry, Vol. 17, **2002**. 517 – 568 p.
29. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. RESOLUCIÓN No. 2115, 22 JUN **2007**.
30. BOLDA, E; PRONGER, Greg "Características del Agua y Métodos de Prueba". En: Agua Latinoamérica. Vol.10.**2006**. 1-4p.
31. CLESCERI, Leonore S. (WPCF, President); GREENBERG, Arnold E. (APHA); TRUSSELL, R. Rhodes (AWWA). Métodos normalizados: Para el análisis de aguas potables y residuales. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). Ediciones Diaz de Santos. España, **2009**.

- 32.** CLESCERI, Leonore S. (WPCF, President); GREENBERG, Arnold E. (APHA); TRUSSELL, R. Rhodes (AWWA). Métodos normalizados: Para el análisis de aguas potables y residuales. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF). Ediciones Diaz de Santos. España, **2009**. (3114 B)
- 33.** QUEVEDO, O; VILLANUEVA, M; LUNA, B; GARRIDO, M, L; RODRÍGUEZ, A. "Optimización de un método para la determinación de arsénico en sedimentos mediante generación de hidruros por inyección en flujo". En: Revista CENIC Ciencias Químicas. Vol. 36, **2005**, 3-5p.
- 34.** GOMARA, F.L.; CORRER C.J.; SATO M; PONTAROLO, R.; "Desarrollo y validación de un método espectrofotométrico para cuantificación de ácido". En: Departamento de Farmacia. Laboratorio de Control de calidad, Brasil. **2004**. 145-153p.
- 35.** SIERRA A. I; PÉREZ Q. D; GÓMEZ R. S; MORANTE Z. S. "Análisis instrumental: algunas herramientas de enseñanza- aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior". España, **2010**.
- 36.** HUBER, L., "And Qualification In Analytical Laboratories", 2a Ed, USA, **2007**. 314 p.
- 37.** Douglas a. s, holler f. j, Stanley r c: "Principio de análisis instrumental", cengage learning, 6ta edición, Mexico **2008**. 967pag.
- 38.** Encontrado en: <http://www.metas.com.mx/guiametas/la-guia-metas-08-01-linealidad.pdf>

39. Química analítica instrumenta, tomado de:[http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/lhh345a/InstrumentalLecc1.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/InstrumentalLecc1.pdf)
40. ISO-VIM, International Vocabulary Of Basic And General Terms In Metrology, MONTGOMERY, D. et al, Applied Statistics and Probability for Engineers, 4<sup>a</sup> Ed. **2004**. 769 p.
41. MINISTERIO DE SALUD. DECRETO No. 1594 DEL 26 DE JUNIO DE **1984**. Cap. IV
42. León D. C.; Isaza J. H.; El Llanito espera nuevos aires en **2009**. Tomado de: <http://www.vanguardia.com/historico/12821-el-llanito-espera-nuevos-aires-en-200>.
43. Boris D.; Fabiola R.; Isabel G.; Luis R.; Luis R.; Marcelo S.; Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Instituto de salud pública chile. guía técnica nº1. **2010**. 24-49P.
44. Organización mundial de la salud; guían operativa GEMS/agua; procedimientos de muestreo. 5-25p.
45. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Pollution Control Federation (WPCF). Métodos normalizados: para el análisis de aguas potables y residuales. España: Ediciones Díaz de Santos, **2009**.
46. “Estandarización y validación de los métodos analíticos”; laboratorio de aguas y suelos CDMB; **2013**. 4-13p.

47. Feinberg, M; “Validation of analytical methods based on accuracy profiles”; Institut National de la Recherche Agronomique (INRA); February **2007**.
48. Camacho A. M.; “aplicación de una metodología para estandarizar y validar los ensayos de as, cr, hg y na por espectrometría de absorción atómica en el laboratorio de química ambiental”; universidad tecnológica de Pereira; **2008**. PDF. 68 p.
49. “Estimación de la incertidumbre en la mediciones”; laboratorio de aguas y suelos CDMB; **2013**. 4-7p.
50. “Informe de estimación de la incertidumbre para metales pesados (Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb, Cr, Cd) standard methods”; laboratorio de aguas y suelos CDMB; 2013. 4-5p.
51. Calvo R; J. Álvarez-B; M. Andrade B, P. Marinero D; S. Bolado R.; “contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de valladolid: variaciones estacionales”; Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León. Ctra Burgos, volumen IV; **2003**. 1-8p.
52. Eurachem; “*MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados*”. Publicación técnica cnm-mrd-pt-030; Segunda edición; México; **2005**.