



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**DETERMINACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y COBRE EN FUENTES
DE AGUA DE LA REPÚBLICA DE GUATEMALA POR
VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE REDISOLUCIÓN
ANÓDICA**

Ingrid Verónica Vásquez Fuentes

Asesorada por Lic. Edvin Ariel Gutiérrez Martínez

Guatemala, septiembre de 2003

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**DETERMINACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y COBRE EN FUENTES DE AGUA
DE LA REPÚBLICA DE GUATEMALA POR VOLTAMPEROMETRÍA
DIFERENCIAL DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

INGRID VERÓNICA VÁSQUEZ FUENTES

ASESORADA POR: LIC. EDVIN ARIEL GUTIÉRREZ MARTÍNEZ
AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

GUATEMALA, SEPTIEMBRE 2003

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Sidney Alexander Samuels Milson
VOCAL I	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Lieva
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

TRIBUNAL QUE PRÁCTICO EL EXÁMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
EXAMINADOR	Ing. Carlos Wong Davy
EXAMINADOR	Inga. Telma Maricela Cano Morales
EXAMINADOR	Ing. Julio Enrique Chávez Montúfar
SECRETARIA	Inga. Gilda Marina Castellanos de Illescas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

DETERMINACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y COBRE EN FUENTES DE AGUA DE LA REPÚBLICA DE GUATEMALA POR VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 03 de febrero de 2003.

Ingrid Verónica Vásquez Fuentes

DEDICATORIA

A DIOS

Ser Supremo creador de todo el universo, gracias por el don de la vida.

A MIS PADRES

Dr. Mario René Vásquez González

Licda. Edelmira Fuentes Laparra

Por el ejemplo, amor y apoyo; infinitas gracias.

A MIS HERMANOS

Jorge Mario Vásquez Fuentes

Mario René Vásquez Fuentes

Que el objetivo alcanzado los exhorte a alcanzar sus propios objetivos.

A TÍOS (AS) y PRIMOS (AS)

Gracias por su cariño y apoyo.

A MIS AMIGOS (AS)

Especialmente a Karina de León y Steve Rosales, por su sincera amistad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme concluir una de mis metas trazadas.

A la Universidad de San Carlos de Guatemala.

A la Facultad de Ingeniería y a la Escuela de Ingeniería Química

Al Licenciado Ariel Gutiérrez, por su asesoría y tiempo.

A la Dirección General de Energía y Minas, Ministerio de Energía y Minas; por la oportunidad de realizar este trabajo de graduación.

A todo el personal del laboratorio de Asuntos Nucleares, especialmente a Glenda Aguilar, por su colaboración en el desarrollo de este trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN	XI
OBJETIVOS E HIPÓTESIS	XIII
INTRODUCCIÓN	XV
1. ANTECEDENTES	1
2. METODOLOGÍA	
2.1 Universo de trabajo	5
2.2 Medios	5
2.2.1 Recursos humanos	5
2.2.2 Recursos institucionales	5
2.2.3 Recursos materiales	6
2.2.3.1 Equipo	6
2.2.3.2 Reactivos	6
2.3 Muestreo	6
2.4 Instrumentación	7
2.5 Ajuste de equipo	8
2.5.1 Stan Radiometer MDE150	8
2.5.2 Condiciones de operación	8
2.5.3 Parámetros de celda electrolítica	8
2.5.4 Parámetros de señal	8

2.6	Reactivos y soluciones	9
2.7	Lavado de cristalería	9
2.8	Mineralización de la muestra	9
2.9	Medición voltamperométrica	11
2.10	Cálculo de concentración de metales traza	12

3. MARCO TEÓRICO

3.1	Técnicas voltamperométricas	15
3.2	Instrumentación	16
3.2.1	Electrodo de gota estática de mercurio	16
3.2.2	Electrólito de soporte	17
3.2.3	Eliminación de oxígeno	18
3.2.4	Oscilaciones de la corriente	18
3.2.5	Corriente residual	19
3.2.6	Desprendimiento de la gota	20
3.2.7	Potenciostato de tres electrodos	20
3.3	Voltamperometría en un electrodo sólido	21
3.4	Polarografía de pulso	22
3.4.1	Polarografía tast	23
3.4.2	Métodos de pulso	24
3.5	Corriente capacitiva	25
3.6	Corrientes farádicas	27
3.7	Polarografía diferencial de pulso	28
3.8	Procesos reversibles e irreversibles	29
3.9	Voltamperometría de redisolución	32
3.10	Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)	32
3.11	Metales ecotóxicos	35
3.11.1	Cobre y sus compuestos	35

3.11.2	Cadmio y sus compuestos	38
3.11.3	Plomo y sus compuestos	41
4.	RESULTADOS	47
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
	CONCLUSIONES	51
	RECOMENDACIONES	53
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
	BIBLIOGRAFÍA	59
	APÉNDICE	61

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1	Amplitud de la curva – plomo	83
2	Amplitud de la curva – cobre	84
3	Polarografo Radiometer Copenhagen POL150	85
4	Equipo Polarografo Radiometer Copenhagen POL150	85
5	Mapa Metalogenético de Guatemala	86
6	Simbología del mapa metalogenético	87

TABLAS

I	Concentraciones de plomo, cadmio y cobre en muestras de agua de la República de Guatemala	47
II	Amplitud de la curva de plomo en muestras de agua	61
III	Amplitud de la curva de cobre en muestras de agua	63
IV	Curva de calibración de plomo	66
V	Curva de calibración de cobre	66
VI	Curva de calibración de cadmio	67
VII	Concentraciones de plomo, cadmio y cobre	68
VIII	Sumatoria de concentración de Pb en muestras de agua	74
IX	Análisis de varianza de Pb en muestras de agua	78
X	Sumatoria de concentración de Cu en muestras de agua	78
XI	Análisis de varianza de Cu en muestras de agua	81
XII	Lugares de muestreo	82

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Superficie del electrodo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASV/CSV	<i>Anodic Stripping Voltamperometry / Cathodic Stripping Voltamperometry</i>
Cd	Capacidad diferencial
E_i	Potencial inicial de pulso
E_f	Potencial final de pulso
ESC	Electrodo saturado de Calomel
i_c	Corriente descarga
i_d	Corriente de difusión
mV	Milivoltios
mA	Miliamperios
ηA	Nanoamperios
ppm	Partes por millon
ppb	Partes por billon
pH	Concetración de H ⁺ (ac)
Q	Carga eléctrica
R	Resistencia del electrólito
r	Radio de gota
ρ	Densidad
τ	Constante de tiempo
μ	Micro
w/w	Peso/peso

GLOSARIO

Amalgama	Aleación de mercurio con otro (s) metal (es).
Ánodo	Electrodo en el cual ocurre la oxidación.
Cátodo	Electrodo en el cual se presenta la reducción.
Corriente eléctrica	Flujo de carga eléctrica.
Corriente farádica	Originada por la oxidación y reducción de las especies en solución. Corriente de transición que depende del tiempo, t , medido desde el inicio del pulso.
Electrodo de referencia	Electrodo de potencial constante.
Electrodo indicador	Electrodo de potencial variable.
Electrólisis	Uso de la corriente eléctrica para producir cambios químicos.
Electrolito	Soluto que se disuelve en agua para producir una solución que es mejor conductora de electricidad que el agua pura.

Ion	Partícula compuesta de un átomo o grupo de átomos que posee una carga positiva o negativa.
Metales Ecotóxicos	Metales en su mayoría pesados que contaminan el medio ambiente, y causan problemas graves al ser humano, especies animales y vegetales.
Oxidación	Parte de una reacción de óxido – reducción caracterizada por el aumento algebraico del número de oxidación o por pérdida de electrones.
Reducción	Parte de una reacción de óxido – reducción caracterizada por la disminución algebraica del número de oxidación o por ganancia electrónica.
Técnicas voltamperométricas	Método electroquímico donde se aplica una energía extra (potencial o intensidad) para que tenga lugar el proceso redox. Cuando al sistema se le aplica un potencial extra conocido, la señal analítica es la intensidad resultante.

RESUMEN

El objetivo de la siguiente investigación se basó en la determinación de la existencia de metales ecotóxicos como cadmio, cobre y plomo en fuentes de agua de diferentes regiones del país, para lo cual se tomaron muestras de agua en los diferentes departamentos de la República de Guatemala.

La presencia de los metales mencionados afectan directamente la salud humana; concentraciones elevadas de estos metales puede causar afecciones severas, no obstante la flora y la fauna también se ven afectadas.

Para realizar el trabajo de muestreo e investigación analítica, se contó con el apoyo institucional de la Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas.

La determinación de la existencia de trazas de metales de cadmio, cobre y plomo en agua se realizó por medio de voltamperometría diferencial de redisolución anódica por ser una técnica con alta sensibilidad en la determinación de trazas de metales, para esto se utilizó un Polarógrafo Radiometer Copenhagen POL150, controlado por computadora con un *software* TM5 para análisis y cálculos; siendo los límites de detección para los metales investigados: Cobre y Plomo 10 ppb, Cadmio >10 ppb.

Los resultados obtenidos muestran evidencia de acumulación de metales cobre y plomo en las muestras de agua analizadas, siendo el cobre el metal encontrado en mayores

concentraciones; las mayores concentraciones de cobre se encontraron en efluentes del departamento de Huehuetenango y San Marcos; concentraciones elevadas de plomo se encontraron en efluentes de los departamentos de San Marcos, Suchitépquez y Baja Verapaz; estas concentraciones son mayores a la máxima concentración permitida, según la Agencia de Protección ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*); el metal cadmio no se presentó en ninguna de las muestras analizadas.

Debido a que Guatemala es un territorio rico en yacimientos metalúrgicos las políticas ambientales deben enfocarse a la investigación constante de las concentraciones de metales ecotóxicos en las fuentes de agua de la República de Guatemala, siendo de vital importancia aquellas con las cuales se surten de agua la mayor cantidad de poblaciones

OBJETIVOS

- **Generales**

Determinar la existencia de metales ecotóxicos como cadmio, cobre y plomo en fuentes de agua de la República de Guatemala utilizando voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica.

- **Específicos**

1. Especificar la concentración de cadmio, cobre y plomo en fuentes de agua de la República de Guatemala.
2. Definir los niveles de contaminación en el ambiente guatemalteco por cadmio, cobre y plomo que permitan llevar a cabo un control periódico.

HIPÓTESIS

En las fuentes de agua de la República de Guatemala analizadas existe presencia de metales ecotóxicos como cadmio, cobre y plomo a nivel de trazas, que pueden ser determinados por Voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación ambiental ha aumentado considerablemente, debido al poco interés y preocupación de industrias que generan contaminantes así como de algunas personas en particular, las cuales no guardan las debidas precauciones con los desechos tóxicos que producen, según su respectiva actividad.

Muchas aguas de descarga de gran número de industrias en el país se vierten directamente a fuentes de agua tales como ríos, lagos, lagunas y el mar sin previo tratamiento de las mismas. Estas fuentes de agua están siendo contaminadas con el consecuente riesgo a la población que utiliza estos recursos hídricos para actividades de riego en la producción agrícola, uso domestico en el hogar y en algunas comunidades como fuente de agua potable.

Algunos elementos de gran importancia tanto en el campo de la toxicología industrial como ambiental son el cobre, cadmio y plomo, si los desechos de dichos elementos son vertidos en altas concentraciones en ríos, lagos o lagunas ocasionarían intoxicaciones agudas y crónicas a las poblaciones que se surten con esta agua.

Las industrias productoras de pinturas y baterías eléctricas, utilizan cantidades considerables de plomo, la absorción diaria de concentraciones aproximadamente de 1 – 2 mg de Pb produce saturnismo en pocos meses, como consecuencia principal.

El uso de cadmio en industrias dedicadas a la metalurgia, constituye otro foco de contaminación; concentraciones de 80 mg o más por vía oral dan lugar a intoxicaciones graves; provocando lesión pulmonar, neumonitis irritativa y nefropatía entre otras afecciones.

Algunos de los biocidas utilizados en agricultura contienen cobre, a pesar de ser un elemento poco tóxico; niveles de Cu superiores a 80 mg/dL pueden ocasionar trastornos nerviosos, lesiones hepáticas y renales.

Las aguas contaminadas no solo ocasionan problemas a la salud humana sino también a la flora y fauna, contribuyendo a la extinción de estos.

La determinación de trazas de metales puede realizarse por medio de técnicas voltamperométricas. La voltamperometría es una técnica de análisis con alta sensibilidad para la determinación de trazas de metales tóxicos, comprende una serie de métodos electroquímicos utilizados para obtener información acerca de la composición de una solución a través de relaciones corriente-potencial.

La existencia de metales ecotóxicos tales como cadmio, cobre y plomo en determinadas fuentes de agua de la República de Guatemala se determinó cuantitativamente mediante la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica debido a que es una técnica eficaz porque los metales analizados forman amalgamas con el mercurio del cual esta constituido el electrodo a utilizar.

La existencia y determinación de la concentración de metales ecotóxicos (Cu, Cd y Pb) en algunos ríos, lagos y lagunas de la República de Guatemala ya que es importante para el conocimiento de la toxicidad de las aguas, y consecuentemente el establecimiento de precauciones y medidas preventivas de intoxicaciones.

1. ANTECEDENTES

Una de las técnicas más sensibles y de bajo costo para el análisis de metales tóxicos en sistemas de agua es la voltamperometría, muy utilizada en análisis de trazas de metales pesados y tóxicos como cadmio, cobre, plomo y zinc. (Ref. 16)

Se ha demostrado que métodos potenciométricos y voltamperométricos para el análisis de trazas de metales tóxicos y pesados son mucho más óptimos. La voltamperometría diferencial de pulsos es una técnica confiable y sensible para el análisis directo de agua, es capaz de medir niveles bajos de metales tóxicos como cadmio y plomo.

Con la utilización de instrumentos controlados por microprocesadores, la eficiencia de los análisis voltamperométricos se ha incrementado con el tiempo; *Ahmen R. del Institute Of Nuclear Science And Technology Islamabad, Pakistan (1997-98)*; analizó numerosas muestras de agua proveniente de áreas de Rawalpini y Islamabad, las muestras se analizaron por métodos voltamperométricos, encontrándose niveles de cinc, cadmio, plomo y cobre en la mayor parte de las muestras de 10-500 $\mu\text{g/l}$, 0.02-0.2 $\mu\text{g/l}$, 0.6-10 $\mu\text{g/l}$ y 1.10-10 $\mu\text{g/l}$ respectivamente, niveles que causan problemas graves a la salud humana.

(Ref. 1)

Análisis de redisolución se han logrado emplear para el campo de la verificación de metales contaminantes. Olsen K.B. y equipo en el *Pacific Northwest Laboratory of United States* (1993-96) han utilizado la voltamperometría de redisolución anódica (ASV) y análisis de redisolución potenciométrica (PSA), para la medición de cadmio, zinc, cobre y plomo. Los resultados demuestran que los análisis de redisolución son capaces de identificar contaminantes en capas de suelo y sedimentos. Los valores de concentración obtenidos concuerdan con los obtenidos por U.S. *Environmental Protection Agency* (EPA). Debido a la remarcada sensibilidad, baja potencia que necesita y bajo costo, los análisis de redisolución anódica constituyen una atractiva elección para el análisis y selección de metales duros.

(Ref. 10)

Se han realizado varios estudios utilizando la técnica voltamperometría en el *Institute Of Nuclear Science and Technology Islamabad, Pakistan*; Viqar Un Nisa, Ahmen R. y Muhamma M. (1993-96) utilizaron la voltamperometría para el análisis de trazas de cadmio, cobre, zinc y plomo en vegetales. Diferentes variedades de vegetales con hojas, tallos y vegetales con cáscara se analizaron, determinándose altas concentraciones en la cáscara de dichos vegetales; los resultados fueron comparados de acuerdo a los patrones de concentraciones de trazas de metales en suelo de las regiones donde fueron colectados los vegetales en mención.

(Ref. 15)

La combustión de muestras (200-300 mg) de harina y pan a una temperatura de 550 °C, expuestas en un intervalo de tiempo de 2-2.5 horas,

adicionando 100-200 μl de peróxido de hidrógeno y disolviendo los residuos obtenidos en ácido nítrico ayuda para la determinación de iones de metales pesados por voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV), utilizando un electrodo de mercurio de gota colgante (HMDE); trabajo realizado por Stryjewska E. de la Warsaw University Poland en 1993-96.

(Ref. 12)

Debido al incremento de actividades industriales que generan desechos los cuales son vertidos a las aguas (ríos, lagos y océanos); en Guatemala se ha utilizado la técnica voltamperométrica para la determinación de trazas de metales en especies marinas (pescados, camarón) consumidas y comercializadas en el país (1999), el trabajo se realizó con el apoyo de la Dirección General de Energía y Minas y las bases navales del Ejército Guatemalteco del Atlántico y del Pacífico. Los resultados obtenidos demuestran acumulación de cobre y plomo no así en concentraciones peligrosas para la salud.

(Ref. 5)

2. METODOLOGÍA

2.1 Universo de trabajo

- Ríos, lagos, lagunas de diferentes lugares de los 22 departamentos la república de Guatemala (Tabla. XII)

2.2 Medios

2.2.1 Recursos humanos

Br. Ingrid Verónica Vásquez Fuentes (Investigadora)

Lic. Edwin Ariel Gutiérrez (Asesor)

2.2.2 Recursos Institucionales

Dirección General de Energía Nuclear, Ministerio de Energía y Minas. Biblioteca de la Dirección General de Energía Nuclear.

Biblioteca Universidad de San Carlos de Guatemala.

Biblioteca Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC.

Biblioteca Universidad del Valle de Guatemala

Biblioteca CECOM

2.2.3 Recursos Materiales

2.2.3.1 Equipo

- Polarímetro Radiometer MDE150 con electrodo de gota de mercurio colgante (HMD), electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y electrodo corriente de platino.
- Microondas (Hans Kurner)

2.2.3.2 Reactivos

- HNO₃ suprapuro al 70 % (Calidad Merk)
- Tritisol de Cd, Cu y Pb de 1000 mg/L (Calidad Merk)
- Ácido Nítrico para análisis (Calidad Merk)
- Ácido Perclórico para análisis (Calidad Merk)
- Ácido Fluorhídrico HF (Calidad Merk)
- Mercurio grado Reactivo Hg^o (Calidad Merk)

2.3 Muestreo

El muestreo se realizó de acuerdo a la norma **ASTM D 3370 - 82 *Standard Practices for Sampling Water***, esta norma se refiere a la toma de muestras en fuentes de agua, como ríos lagos y océanos, que se utilizarán para análisis microbiológicos, químicos, físicos o radiológicos; la toma de muestras se realiza al azar en los diferentes puntos que se han escogido del cuerpo de agua que se desea analizar.

(Ref. 3)

Las muestras se tomaron en diferentes fuentes de agua de los 22 departamentos de la República de Guatemala (Tabla. XII). En cada punto de muestreo se tomaron 3 muestras de un litro de volumen, y se colocaron en botellas de polietileno transparente con el objetivo de evitar la contaminación con trazas de metales, que afectarán los análisis posteriores.

Cada frasco se identificó con su respectiva etiqueta y fueron conducidas al laboratorio de contaminación radiactiva ambiental de la Dirección General de Energía donde permanecieron en refrigeración a 10 grados centígrados para evitar pérdidas de muestra por evaporación.

Las muestras se analizaron siguiendo un orden creciente de acuerdo al código que les fue asignado como se especifica en la tabla XII, de la sección de anexos, este código se asigno en el orden que fueron recolectadas las muestras.

2.4 Instrumentación

Para las mediciones electroquímicas se utilizó un polarímetro Radiometer MDE150 con electrodo de gota de mercurio colgante (HMD), electrodo de referencia de Plata-Cloruro de Plata y electrodo corriente de Platino.

El sistema esta diseñado con un sistema de agitación magnética que permite homogeneizar la solución contenida en la celda electrolítica adaptada con un flujo de nitrógeno gaseoso de pureza del 99.9 % el cual permite la purga de la solución, es decir elimina el oxígeno dentro de la solución y así evitar interferencias de señal.

2.5 Ajuste de equipo

2.5.1 Stan Radiometer MDE150

- Ajuste de la presión de Nitrógeno a 0.8 atmósferas en equipo Radiometer MDE150.

2.5.2 Condiciones de operación

- Concretar el método ASV/CSV en el equipo radiometer MDE 150.

2.5.3 Parámetros de celda electrolítica

- Utilizar un electrodo HMDE (Gota de mercurio colgante).
- Establecer el tiempo de agitación magnética en 400 seg.
- Fijar el tiempo de electrólisis en 20 seg.
- Establecer el tiempo de equilibrio en 10 seg.
- Establecer el tiempo de crecimiento de gota en 0.5 seg.

2.5.4 Parámetros de señal

- Utilizar técnica voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica.
- Definir el rango de Voltajes en 1000 mV/-500 mV.
- Definir la amplitud de pulso a un valor de +50 mV.
- Establecer la escala de corriente mínima en 10 mA.
- Establecer la escala de corriente máxima en 100 mA.

2.6 Reactivos y soluciones

- Preparar el electrolito de soporte, con 10 μL de HClO_4 suprapuro al 70 % y 10 ml de agua desmineralizada.
- El agua desmineralizada obtenerla utilizando un equipo desmineralizador a través de resinas de intercambio iónico Nanopure UV Barnsted Modelo D7331.
- Prepara las soluciones estándar requeridas para el análisis con Tritisol de 1000 mg/L de calidad Merck.
- Utilizar ácidos nítrico y perclórico de grado analítico suprapuro Merck en la mineralización de los filtros de muestra.

2.7 Lavado de cristalería

- Lavar los recipientes de vidrio y frascos de polietileno que se utilizarán en los procesos de mineralización y almacenamiento de la muestra con detergente (EXTRAN) libre de fosfatos para el desgrase de estos.
- Remover las impurezas metálicas provocando su ionización y disolución con ácido nítrico p.a. y agua suprapura en relación 1/10.
- Para comprobar la pureza del lavado se corre un polarograma “blanco” en el polarímetro.

2.8 Mineralización de la muestra de agua

- Lavar los crisoles de cuarzo en el microondas, adicionándoles 2000 μl de HNO_3 s.p. y ubicarlos en la bomba de teflon y protegerlos con una cámara de teflón.

- Establecer la potencia o power, la duración de la operación en 5 minutos, el tiempo necesario para que se efectúe, la completa digestión de los vapores del ácido en 10 minutos. Proceder al lavado de los vasos de cuarzo.
- Enjuagar los vasos y secarlos.
- Adicionar aproximadamente 0.200 ± 0.001 g. De muestra homogeneizada y $2000 \mu\text{l}$ de HNO_3 s.p. (en cada vaso).
- Transferir todo el contenido de cada vaso, con una micropipeta de $1000 \mu\text{l}$, a un crisol de cuarzo y lavar uno a uno estos vasos tres veces con 2 ml cada vez de agua milli-Q.
- Adicionar $200 \mu\text{l}$ de HClO_4 s.p y se lleva lentamente a sequedad.
- Adicionar agua milli-Q al crisol (para disolver las sales) y traspasarlas a una botella, perfectamente limpia, hasta completar aproximadamente 10 g., acidificar a $\text{pH}=2$ con $10 \mu\text{l}$ de HNO_3 s.p., guardarlos en los congeladores hasta su posterior análisis.

Es importante considerar, una vez transcurrida la mineralización en el microondas, lo siguiente:

- Se debe adicionar un volumen determinado de HCl , si existe Fe en las muestras (Solución amarillenta) y HF (de preferencia diluido) si hay presencia de sílice (residuo blanco).

Agua Milli Q: Agua Suprapura, agua tridestilada por reacciones de intercambio iónico.

2.9 Medición voltamperométrica

- Lavar perfectamente la celda electrolítica con una solución al 5% de jabón Extran, agua suprapura y una solución de HNO_3 suprapuro al 1%.
- Lavar los electrodos de referencia, de platino y de gota de mercurio colgante de la celda electrolítica con agua suprapura.
- Preparar una solución blanco con 10 ml de agua desmineralizada, con 20 μl de solución de electrolito de soporte preparado con 10 μl de HClO_4 suprapuro al 70 % y 10 ml de agua desmineralizada.
- Activar el equipo de medición voltamperométrica y registrar un polarograma para asegurar la no presencia de contaminantes para las mediciones de plomo, cadmio y cobre.
- Si en el polarograma obtenido en el paso anterior se visualiza el pico de corriente característico del plomo, cadmio y cobre, repetir la operación hasta obtener un polarograma blanco libre de impurezas metálicas.
- Proceder a medir en peso utilizando balanza analítica 10 gramos de agua mineralizada obtenida de las muestras recolectadas.
- Registrar la altura de pico derivada de la señal polarográfica obtenida de la presencia de plomo, cadmio y cobre en la muestra.
- Duplicar dicha señal adicionando un volumen conocido en microlitros de solución estándar de plomo, cadmio y cobre y registrar el polarograma obtenido.
- Triplicar la señal polarográfica de la muestra original, adicionando un volumen conocido en microlitros de solución estándar de plomo, cadmio y cobre a la celda electrolítica y registrar el polarograma correspondiente.
- Calcular la concentración del analito de interés por medio del método de las adiciones estándar utilizando para esto el software Trace Master TM5, específico para análisis de metales traza por polarografía.

2.10 Cálculo de concentraciones de metales traza

Se utilizó el método de las adiciones estándares, en el cual de 1 a 3 cantidades pequeñas (con volumen y concentración conocidas) de los elementos que se analizan son adheridos a la solución. Una línea de adición es determinada para cada elemento electroactivo con la siguiente ecuación lineal,

$H = CA + B$, donde:

H = amplitud de la curva derivada, correspondiente al pico de la curva experimental para la polarografía de pulso diferencial DPP.

C = concentración del elemento analizado.

A y B = coeficientes los cuales son calculados de la siguiente forma:

- Primera solución: muestra original o muestra pre-diluida. Primera curva experimental.
- Segunda solución: Primera solución más una adición de estándar (100 μ l para 10 ml de muestra). Segunda curva experimental.
- Tercera solución: segunda solución más una adición de estándar de volumen y concentración conocida igual a la anterior. Tercera curva experimental.
- Cuarta solución: tercera solución más una adición de estándar, semejante a la anterior. Cuarta curva experimental.

La concentración de la muestra "C" es igual a la relación $-B/A$ y corresponde a la abscisa de valor absoluto del intercepto entre el eje C y l línea de adición.

Los valores se determinarán directamente de la curva, por medio del *software Trace Master 5*, que utiliza el Polarógrafo. El análisis que realiza el *Software* se hace por proporción ya que la concentración es directamente proporcional a la altura.

(Ref. 13)

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Técnicas voltamperométricas

“La voltamperometría abarca un grupo **de métodos electroanalíticos en los cuales la información sobre el analito se obtiene a partir de curvas de corriente en función del voltaje**, es decir, de gráficas de corriente en función del potencial aplicado, realizados bajo condiciones que favorecen la polarización del electrodo indicador o electrodo de trabajo.”

(Ref. 11)

El desarrollo de la polarografía y/o voltamperometria comenzó a inicios de los años veinte con el trabajo del químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky (premio Nobel en 1952), marcando un gran avance en la metodología electroquímica.

La voltamperometría es **una de las técnicas analíticas más sensibles para la determinación de sustancias electroactivas en niveles de concentración por debajo de las partes por millón**. Es posible tener tiempos de análisis de segundos y determinar simultáneamente varios analitos en un solo barrido. Las técnicas voltamperométricas tienen la posibilidad de distinguir los diversos grados de oxidación que afectarían la reactividad y la toxicología de una sustancia.

(Ref. 17)

“La voltamperometría es una de las técnicas de análisis más sensible y baratas para análisis de metales tóxicos particularmente a bajos niveles y en sistemas de agua”.

(Ref. 16)

3.2 Instrumentación

Existen diferentes clases de electrodos usados en voltamperometría cada uno para determinado análisis, así entre estos tenemos: El microelectrodo de gotas de mercurio, electrodo de gota estática de mercurio, electrodo de mercurio de capa fina, electrodos sólidos y electrodos rotatorios de disco y de disco-anillo.

3.2.1 Electrodo de gota estática de mercurio

Este electrodo utiliza una gota colgante de mercurio. **La gota pasa a través de un capilar con un émbolo activado por solenoide o micrómetro.** Una corrida completa se realiza sobre una gota de mercurio suspendida en la punta del capilar, después la gota se desaloja y forma una nueva gota para la corrida siguiente; puede formarse este tipo de electrodo atrapando una gota de capilar y suspendiéndola en la punta del portaelectrodo de gota suspendida. Un electrodo de gota colgante presenta varias ventajas:

- La superficie de contacto es muy reproducible.
- La superficie se renueva en forma continua y por tanto no se contamina ni varía debido al metal que se deposita.

- El mercurio tiene un sobrevoltaje elevado con respecto al hidrógeno.
- El mercurio forma amalgamas con muchos metales disminuyendo sus potenciales de reducción.
- La corriente de difusión asume inmediatamente un valor constante y es reproducible.
- Una vez que la gota se ha expandido a un área dada, el área del electrodo permanece constante durante las mediciones siguientes. Un área de electrodo estática elimina la contribución de la corriente no faradica lo cual incrementa la sensibilidad.

(Ref. 16)

3.2.2 Electrolito soporte

Cuando existe un gradiente de concentración y se quiere que el ion reducible llegue a la superficie del electrodo puede hacerse de dos maneras: por convección mecánica o térmica (agitación) y por atracción o repulsión electrostática (coulómbica). La primera se elimina si se mantiene constante la temperatura de la celda y evitando que la solución se mueva o agite.

La superficie del electrodo tiene carga positiva o negativa que depende del potencial aplicado, esta carga de la superficie retiene o atrae al ion que se difunde hacia la superficie del electrodo; lo que provoca un aumento o disminución de la corriente limitante llamada corriente de migración. La corriente de migración puede evitarse añadiendo una concentración elevada, por lo menos cien veces mayor que la sustancia de prueba, de un electrólito soporte inerte.

Una segunda razón para añadir electrólito soporte es la disminución de la caída de R_i de la celda. Por tal motivo suele emplearse un electrólito soporte de concentración 0.1 M o mayor. El electrólito soporte se elige por varias razones:

- Para lograr condiciones óptimas en los análisis.
- Como amortiguador al pH adecuado o eliminar interferencia por complejación selectiva de algunas especies. Cuando se compleja un ion metálico, generalmente se estabiliza frente a la electrólisis y su semionda polarográfica se desplaza a potenciales de reducción más negativos, o podría transformarse en no electroactivo.

3.2.3 Eliminación de oxígeno

El oxígeno que se encuentra en el agua se reduce en dos pasos, primero a H_2O_2 y después a H_2O . El primer paso se produce a -0.1 V aproximadamente contrario a ESC, lo que limita el ámbito útil de potencial; por lo que es necesario eliminar el oxígeno de la solución. Esto se logra haciendo burbujear 10 ó 15 minutos nitrógeno de alta pureza en la solución antes de correr la muestra. Mientras se esta corriendo el polarograma se mantiene una atmósfera de nitrógeno por encima de la solución.

3.2.4 Oscilaciones de la corriente

Cuando se observan oscilaciones de la corriente en vez de la curva suave corriente-voltaje, se debe a que la superficie de contacto del electrodo no es constante sino que crece continuamente hasta que cae la gota.

La corriente es directamente proporcional a la superficie de contacto y aumenta cuando la gota crece, después disminuye repentinamente cuando cae la gota. De inmediato comienza a formarse una nueva gota y la corriente vuelve a aumentar. La amortiguación o el tiempo limitado de respuesta del registrador evita que la corriente llegue al valor cero.

3.2.5 Corriente residual

Cuando no hay electrólitos la corriente debería ser cero y no deberían existir oscilaciones. Pero en realidad, sí existen, por lo que se deduce que la corriente es finita y recibe el nombre de corriente residual.

La corriente residual se debe a dos factores; el más importante es la *corriente de carga* que se necesita para cargar la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo de mercurio. La magnitud de la corriente de carga limita la sensibilidad de la polarografía. Mientras más lejos se encuentre del valor cero peor será la sensibilidad.

El otro factor que contribuye a la corriente residual es la presencia de impurezas en el electrólito soporte. Estas generalmente son pequeñas comparándolas con la corriente de carga.

(Ref. 4)

3.2.6 Desprendimiento de la gota

La sincronización de la gota es primordial para lograr mediciones reproducibles en varios métodos voltamperométricos, y deseable en otros métodos. Una gota de mercurio se desprende del capilar mediante un dispositivo de desalojamiento electromecánico de la gota. Un tipo de dispositivo aleja al capilar de la gota a intervalos de tiempo fijos, otros tipos proporcionan un golpe seco al capilar. Simultáneamente se envía a la base de tiempo una señal de disparo. A cada gota se le deja crecer hasta que su área cambia al mínimo, generalmente después de los primeros 1.5-2.0 segundos de vida de la gota. Las operaciones pueden controlarse a través de una computadora.

3.4.7 Potenciostato de tres electrodos

Una característica de la instrumentación voltamperométrica es el control potencioestático del potencial del electrodo de trabajo y la medición de la corriente en ese electrodo. El potenciostato lleva a cabo estas dos funciones con electrodos de diferentes tamaños y resistencia en la superficie sumergidos en soluciones de conductividad variable.

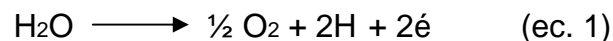
Un potenciostato debe ser diseñado para un control potencioestático o galvanométrico de rutina, de manera que tenga versatilidad experimental o un funcionamiento a altas corrientes. En un potenciostato de tres electrodos, el electrodo de referencia se sitúa lo más próximo posible al electrodo de trabajo (indicador). El electrodo auxiliar (contraelectrodo) es el tercero en la celda electroquímica. La función del potenciostato es observar el potencial del

electrodo de trabajo (como ánodo o como cátodo) respecto al electrodo de referencia, a sea que percibe el potencial del electrodo de trabajo puesto que el potencial del electrodo de referencia es constante. El par de electrodos trabajo-referencia se conecta a través de un circuito por el cual no circula corriente alguna.

Aun cuando el potenciostato controla el potencial en la superficie del electrodo de trabajo, el potencial se mide en realidad en el electrodo de referencia. El potenciostato de tres electrodos automáticamente compensa la resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo; lo que permite el uso de disolventes no acuosos de alta resistencia y electrólitos acuosos relativamente diluidos. La distorsión de la forma de la curva y de la pendiente de la señal corriente-potencial es menos pronunciada o se elimina por completo.

3.3 Voltamperometría en un electrodo sólido

Si se emplea la técnica de corriente-voltaje a potenciales más positivos que la disolución anódica del mercurio, es necesario utilizar un electrodo inerte. Comúnmente se emplea un microelectrodo de platino. En este caso el potencial limitante positivo es la oxidación del disolvente,



el cual se produce a + 1 V aproximadamente versus ESC, dependiendo del pH. La corriente limitante negativa será la reducción del ion hidrógeno debido a que el platino tiene un sobrevoltaje de hidrógeno bajo. El oxígeno no se reduce en estos potenciales, por lo que no es necesario eliminarlo de la solución a menos que interfiera químicamente.

El voltamperograma será suave y sin oscilaciones porque la superficie de contacto del electrodo permanece constante. Cuando el electrodo soporte contiene un anión que pueda oxidarse a potenciales positivos, el rango de potencial de trabajo será limitado.

Se emplean dos formas de operación para los electrodos sólidos. En una, el electrodo está estacionario y se hace el máximo esfuerzo para evitar toda agitación por convección o vibración. En la segunda el electrodo gira o vibra a velocidad constante, o la solución se agita en una forma reproducible. En ambos casos, el electrodo y la solución se encuentran en movimiento, uno respecto del otro.

(Refs. 4,11,17)

3.4 Polarografía de pulso

Para la utilización de la polarografía como método analítico de traza es necesario aumentar la sensibilidad del método. El límite de determinación de la polarografía clásica está dado, principalmente por la corriente de carga, cuyo valor depende del potencial (-1.0 V).

3.4.1 Polarografía tast

En la descripción de la polarografía clásica, las corrientes polarográficas difieren sustancialmente acerca de la dependencia del tiempo. La corriente de difusión (i_d) aumenta monótonamente con el tiempo (t) según la ecuación de Ilkovic,

$$i_d = K t^{1/6} \quad (\text{ec. 2})$$

donde K es una constante

Contrariamente, la corriente de carga (i_c) disminuye continuamente con el tiempo (t) según ecuación de Ilkovic,

$$i_c = K' t^{-1/3} \quad (\text{ec. 3})$$

donde K' es una constante.

Utilizando el tiempo de medida grande, es posible optimizar la relación i_c/i_d . Por lo que la sensibilidad es mayor si la corriente se mide inmediatamente antes de la caída de la gota. En polarografía Tast, se mide el valor medio de la corriente en la última fase de la vida de la gota; eliminándose las agudas oscilaciones de la componente no faradica de la corriente. La polarografía Tast tiene un límite de detección hasta 10^{-6} M, lo que representa una mejora en comparación con la polarografía clásica. Cuando se emplea un electrodo estático, se produce una disminución significativa de la corriente capacitiva.

3.4.2 Métodos de pulso

En polarografía Tast se mide solo la parte de la corriente en la última fase de la vida de la gota. En este tiempo, la concentración de la sustancia electroactiva disminuye debido a la reducción durante todo el tiempo desde la formación de la gota hasta el comienzo del pulso, razón por la cual, la sensibilidad para las corrientes faradicas, disminuye. Por el contrario, la corriente de difusión en el electrodo estacionario es grande en el primer intervalo desde la aplicación del pulso, y después disminuye con la raíz cuadrada del tiempo. Los métodos de pulso se desarrollaron para utilizar esta dependencia temporal y así aumentar la sensibilidad de la determinación. En los métodos de pulso, la tensión aplicada consta de una serie de pulsos de forma rectangular.

En **polarografía diferencial de pulso**, el potencial base, E_i , aumenta el ΔE_s , en cada gota. Al potencial base, E_i , se sobrepone un pequeño pulso, E_p de 5-50 mV que se aplica en la última fase de la vida de la gota.

En todos los métodos de pulso se mide la corriente al final del pulso en un intervalo de tiempo de medida, t_m . Para tiempos, t_m cortos, las alteraciones de la señal medida debido a interferencias eléctricas como ruido eléctrico, no permiten alcanzar la sensibilidad óptima; por lo que el tiempo de medida se elige bastante grande para optimizar la relación señal/ruido.

3.5 Corriente capacitiva

La corriente que fluye a través de la interfase electrodo-solución, tiene origen de dos fuentes. La corriente farádica (o faradaica) es originada por la oxidación o la reducción de las especies en solución, pero debido a la doble capa que se forma en la interfase electrodo-solución, se observa una corriente capacitiva (o de carga) llamada corriente no farádica. La doble capa se debe a la atracción o repulsión electrostática de cationes y aniones en el electrodo. En la interfase electrodo-solución, se da una separación de cargas ocasionando que la interfase parezca un gran capacitor desde el punto de vista del circuito externo.

En ausencia de procesos farádicos el electrodo se comporta como un condensador con capacidad diferencial específica, definida por unidad de superficie, C_d . Para todos los métodos de pulso, el potencial del electrodo cambia abruptamente de valor, ΔE . La carga eléctrica correspondiente, Q , se obtiene de la solución de la ecuación diferencial,

$$Q = AC_d(E_f - E_i)(1 - \exp(-t/(ARC_d))) = AC_dE(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

- A = superficie del electrodo
- E_i = potencial inicial de pulso
- E_f = potencial final de pulso
- R = resistencia del electrólito = $\rho/(4\pi r)$
- C_d = capacidad diferencial
- τ = constante de tiempo = ARC_d

ρ = resistencia específica del electrólito

r = radio de la gota

En los métodos de pulso, el área, A , permanece constante, y la capacidad, C_d , se considera como constante, especialmente para potenciales más negativos que el potencial de carga cero, E_m .

En consecuencia la corriente de carga viene dada por la ecuación,

$$i_c = (dQ/dt) = ((E_f - E_i)/R) \exp(-t/\tau) = i_i \exp(-t/\tau) \quad (\text{ec. 5})$$

Donde i_i es la corriente inicial para $t = 0$.

La ecuación (5) expresa que la corriente de carga disminuye con el tiempo exponencialmente. Después del tiempo τ , la corriente disminuye al 37 %, al tiempo 5τ , la disminución es de hasta el 1 % del valor inicial.

Los factores que desempeñan un papel en la supresión de la corriente de carga son:

- La diferencia de potenciales, $(E_f - E_i)$. La anulación de la corriente de carga es eficiente sobre todo en polarografía diferencial de pulso, en la cual la amplitud es muy pequeña.
- La resistencia del electrólito, R . En los métodos de pulso es provechoso trabajar con concentraciones altas (mayores a 0.1 M) del electrólito soporte.
- La capacidad de la doble capa, C_d . La supresión es eficiente a potenciales más negativos que el potencial de carga cero pero no es tan grande a los potenciales más positivos que el potencial de carga cero.

- La duración del pulso, t_p . La disminución de la corriente de carga en realidad no es tan rápida como se deduce de la ecuación (5). En el límite del capilar, la resistencia es más grande que en otra parte de la gota, por lo que la ecuación (5) representa solo un caso límite. Por tal razón se prefiere utilizar una duración de pulso mucho más grande que en el intervalo de 5τ .

3.6 Corrientes farádicas

La corriente farádica, medida en polarografía clásica o con electrodo rotatorio, es una corriente estacionaria que permanece constante al potencial aplicado. La corriente farádica en polarografía de pulso, es una corriente de transición, que depende del tiempo, t , medido desde el inicio del pulso. Si la corriente está controlada por difusión el valor depende del perfil de concentración de la sustancia electroactiva en la cercanía del electrodo.

En polarografía de pulso, la corriente de difusión disminuye según la ecuación,

$$I_d = \text{const } t^{-1/2} \quad (\text{ec. 6})$$

mientras que la corriente de carga disminuye más rápidamente según la ecuación,

$$i_c = i_i \exp(-t/\tau) \quad (\text{ec. 7})$$

Si se utiliza una duración del pulso, t_p , bastante grande la corriente de carga disminuye a valores despreciables.

3.7 Polarografía diferencial de pulso

El método analítico más importante hoy en día es la polarografía diferencial de pulso. La versión original desarrollada por Barker en Inglaterra, se superpone sobre un potencial continuo creciente linealmente con el tiempo, un pulso rectangular de pequeña magnitud (5 – 100 mV), que se coloca al final con el tiempo de vida de la gota. Se mide la corriente en la última fase después de un tiempo de retardo, en el cual la corriente de carga disminuye hasta un valor despreciable.

La versión mejorada por Osteryoung (E.E.U.U.), la corriente se mide inmediatamente antes de la aplicación del pulso en el tiempo de medida, t_{m1} , y en la última fase del pulso en el tiempo de medida, t_{m2} . La corriente faradica se obtiene por integración de los dos componentes durante el tiempo de medida.

Mientras que el valor de la corriente en la polarografía normal de pulso es elevado con respecto a la polarografía clásica el valor de la corriente en polarografía diferencial de pulso es igual o menor. La curva tiene la forma de un pico, por lo que la eliminación de la corriente de carga es más eficaz debido a la pequeña amplitud del pulso. La eliminación de la corriente residual, medida de la diferencia de las corrientes después y antes de la aplicación del pulso, hace posible que después de una amplificación de la corriente, la sensibilidad de la polarografía diferencial de pulso sea mucho más grande que la de la polarografía normal de pulso.

El límite de detección en polarografía de pulsaciones es de aproximadamente 10^{-6} a $10^{-7} M$, mientras que para polarografía diferencial de

pulsaciones es de 10^{-7} a 10^{-8} M aproximadamente, dependiendo de la sustancia.

“En la modificación de la polarografía diferencial de pulso, el barrido con el potencial se reemplaza por una tensión, E_b , escalonada en cada gota siguiente por aumento de potencial, ΔE ”.

(Ref. 4, 14)

3.8 Procesos reversibles e irreversibles

La curva corriente/potencial en polarografía diferencial de pulso se obtiene al derivar la ecuación (8),

$$I_d = nFAc_{ox} \cdot \text{square}(D_{ox}/\pi t_r) \cdot (1/(1+P)) \quad (\text{ec. 8})$$

Donde P = parámetro que contiene el potencial del electrodo.

Con el potencial aplicado, E , se tiene,

$$\Delta i = -(n^2 F^2)/(RT) \cdot A c_{ox} \cdot \Delta E \cdot (D_{ox}/(\pi t_r))^{1/2} \cdot (p/(1+P)^2) \quad (\text{ec. 9})$$

Donde:

Δi = corriente

ΔE = amplitud de pulso

El valor de P se obtiene de,

$$P = \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot (E - E_r^{1/2})\right) \quad (\text{ec. 10})$$

Donde E es el potencial.

La dirección de la corriente en la polarografía diferencial de pulso es opuesta con respecto a la polarografía de pulso normal. La ecuación (10) se cumple sólo para amplitudes muy pequeñas de pulso, es decir, si $\Delta E \ll (RT)/(nF)$.

Para todos los valores de ΔE la solución está dada por,

$$\Delta i = nFAC \cdot \text{square}(D/\pi tm) \cdot \frac{(P_A \sigma^2 - P_A)}{(\sigma + P_A \sigma^2 + P_A + P_A^2 \sigma)} \quad (\text{ec. 11})$$

donde el parámetro, P, está definido por la ecuación (12),

$$P_A = \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot \left(\frac{E_1 + E_2}{2} - E_r^{1/2}\right)\right) \quad (\text{ec. 12})$$

El parámetro, σ , está se obtiene de la ecuación (13),

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot \frac{(E_2 - E_1)}{2}\right) \quad (\text{ec. 13})$$

En las ecuaciones anteriores, $E_2 - E_1 = \Delta E$, se refiere a la amplitud del pulso; E_2 es el potencial después de la aplicación del pulso, y E_1 es el potencial antes de la aplicación del pulso.

El parámetro, P_A es igual a 1 si Δi alcanza el máximo. Por esto la corriente $(\Delta i)_{\text{máx}}$ viene dada la ecuación (14),

$$(\Delta i)_{\text{máx}} = nF C_{\text{Ox}} * \text{square}(D_{\text{Ox}}/\pi t\tau) * ((\sigma - 1)/(\sigma + 1)*\Delta E) \quad (\text{ec. 14})$$

Para pequeñas amplitudes del pulso, la ecuación (14) se convierte en la ecuación (15),

$$I_p = (\Delta i)_{\text{máx}} = - (n^2 * F^2)/(4RT * A C_{\text{Ox}} * \Delta E * \text{square}(D_{\text{Ox}}/\pi t\tau) \quad (\text{ec. 15})$$

Para la reversibilidad del proceso del electrodo por polarografía diferencial de pulso se usa el criterio de Birke. El criterio de Birke consta de un registro de polarogramas con pulso de amplitud negativa y con pulso de amplitud positiva del mismo valor. Se determina la diferencia entre potenciales del pico catódico, E_{pC} , y anódico, E_{pA} , y también la diferencia entre las alturas del pico anódico, i_{pA} , y catódico, i_{pC} .

La naturaleza del proceso es independiente de la dirección del barrido del potencial la diferencia de potenciales de los picos anódicos y catódicos para el proceso reversible viene dada por,

$$E_{pA} - E_{pC} = \Delta E \quad (\text{ec. 16})$$

La relación entre las alturas de picos anódicos y catódicos está dada por,

$$i_{pA}/i_{pC} = 1 \quad (\text{ec. 17})$$

Por el contrario, para procesos irreversibles la ecuación (16) se cumple en algunas ocasiones, pero la relación entre las alturas de picos es menor que 1. El valor numérico de esta relación no depende solamente de E sino también de las constantes características de la cinética electroquímica, el coeficiente, a , la constante de velocidad, k_0 , el tiempo de goteo y los coeficientes de difusión de las formas oxidadas y reducidas.

(Ref. 14)

3.9 Voltamperometría de redisolución

La voltamperometría de redisolución es llamada también cronoamperometría de redisolución, tiene el límite de detección más bajo de las técnicas electroanalíticas. El análisis electroquímico de redisolución es una operación que comprende dos etapas. En la primera, el analito se deposita electroquímicamente sobre o dentro de la superficie de un electrodo, el cual consiste en una película fina o de una gota de mercurio; o bien de un electrodo sólido mediante electrólisis a potencial controlado. En la siguiente etapa se realiza una electrólisis inversa, o redisolución, en la cual el analito depositado se retira del electrodo. Cada especie electroquímica se redisuelve a un potencial característico.

3.10 Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

La voltamperometría de redisolución anódica se utiliza principalmente para determinar la concentración de metales traza que pueden preconcentrarse en un electrodo por reducción. El método es eficaz para metales que se disuelven en mercurio por formación de amalgamas. En la primera etapa, se

selecciona un potencial de deposición que es más negativo que el potencial de media onda del metal o los metales que se van a determinar. Un potencial adecuado es aquel que se encuentra sobre la cumbre de la corriente de difusión de un polarograma de CD, o de un voltamperograma normal de pulso, la solución se agita durante la deposición para que el contacto analito-solución sea máximo.

Si se requiere mayor sensibilidad, se aumenta el tiempo de deposición; aumentando así el grado de preconcentración, permitiendo tener una mayor disponibilidad del analito depositado en el electrodo durante la etapa de redisolución. La etapa de deposición rara vez se realiza por completo. Regularmente, sólo se requiere depositar una fracción de los iones metálicos, es decir, la cantidad suficiente para producir una corriente medible durante la etapa de redisolución. La temperatura y la agitación de las soluciones de la muestra deberá mantenerse constante y reproducibles, el tiempo de deposición debe controlarse cuidadosamente para que sea el mismo en muestras y estándares.

Después de la etapa de deposición, se tiene un corto período de reposo de 30 – 60 segundos. El potencial de deposición se continúa aplicando al electrodo de trabajo, y la agitación se detiene. Esto permite que las corrientes de convección debidas a la agitación disminuyan a un nivel insignificante, también da tiempo a que la amalgama se estabilice.

En la etapa final de redisolución, la solución no se agita. El potencial se barre en dirección positiva (por voltamperometría diferencial de pulsos,

voltamperometría de onda cuadrada o voltamperometría de barrido de potencial lineal). A potenciales característicos de iones metálicos depositados se redisuelven del electrodo de nuevo hacia la solución por oxidación a la forma iónica. Los potenciales de los picos de redisolución identifican a los metales analizados, idealmente, los metales se redisuelven en la solución en una secuencia inversa a la de sus potenciales de reducción. El área bajo los picos de corriente resultante, es proporcional a las concentraciones de las especies de los analitos.

Antes de empezar un experimento de redisolución anódica, el electrólito soporte se debe acondicionar o purificar. En la etapa de acondicionamiento, se aplica un potencial de 0.0 V respecto al ECS (regularmente un poco más negativo que el potencial de oxidación del mercurio) al electrodo durante un tiempo aproximadamente de 60 –120 segundos, con el objetivo de limpiar el electrodo removiendo los contaminantes de la gota de mercurio o el material no removido durante la etapa de redisolución. Si se forma un electrodo de película fina, el potencial de acondicionamiento se selecciona más positivo que el potencial de oxidación del mercurio, con el fin de proporcionar una superficie del electrodo limpia para la etapa de deposición. La solución se agita durante el paso de acondicionamiento. Si se purga la solución con gas nitrógeno purificado durante 2 – 10 minutos se elimina la interferencia del oxígeno.

La redisolución anódica diferencial de pulsos presenta dos ventajas:

- Discrimina en contra de la componente capacitiva de la señal de redisolución. Solo una parte de los átomos metálicos oxidados a consecuencia del escalón de potencial que finaliza un pulso anódico, tiene la oportunidad de difundir en dirección opuesta a la superficie del electrodo, antes de que el escalón de potencial que inicia el pulso siguiente regrese el potencial a un valor en el cual se redeposite el metal. En consecuencia, los átomos metálicos contribuyen de manera múltiple a la señal analítica, dando lugar a que el límite de detección de la voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos, sea más bajo que el de la voltamperometría de redisolución anódica de barrido de potencial lineal.
- Los métodos de barrido lineal tienen una interferencia continua de la corriente de carga mientras se realiza el barrido de potencial.

(Ref. 17)

3.11 Metales ecotóxicos

Muchos son los metales generalmente pesados que contaminan el medio ambiente y causan problemas graves en las poblaciones que se ven expuestas a dichos metales, el cadmio, cobre y plomo son metales que ocasionan intoxicaciones severas a seres humanos, especies animales y vegetales .

3.11.1 Cobre y sus compuestos

El cobre (Cu; n.a. 29; p.a. 63.546; p.f. 1083^o; p.e. 2570^o; d 8.95) es uno de los primeros metales que el hombre conoció. Se utilizaba en forma nativa en el año 5000 a. C., y existen pruebas de su explotación desde el 3500 a.C. La

aleación con el estaño marca el nacimiento de Edad de Bronce. Los yacimientos de Chipre (antiguo Cyprus) han sido explotados desde la antigüedad.

La extracción de cobre requiere la utilización de sílice, por lo que supone riesgo de silicosis. La tercera parte del consumo mundial (> 8E6 t/a) se obtiene por recuperación de chatarra. Sus principales aplicaciones son como conductor eléctrico, tubos para conducción de fluidos, bronce (Cu-Sn), latón (Cu-Zn), metal Monel, etc. En agricultura se utiliza como biocida, siendo el oxiclорuro y el sulfato las sales más comunes.

La exposición a humos de cobre o polvos es irritante para las vías respiratorias altas. La inhalación de sprays de CuSO_4 utilizados en el tratamiento de videos puede causar lesiones pulmonares. El sulfato o vitriolo azul es irritante, y su acción cáustica puede lesionar los tejidos en caso de ingestión. Su acción intensamente emética impide la absorción de cantidades elevadas, no obstante, una vez dañada la mucosa gástrica y/o intestinal la absorción es rápida. En este último supuesto se producen lesiones hepáticas y renales, e intensa hemólisis. El uso de dicho compuesto como alguicida de piscinas, y el hermosos color azul de su solución acuosa, son motivo de ingestiones accidentales en niños (as). "Niveles de Cu en suero superiores a 80 mg/dL se relacionan con el aumento de las α -2-globulinas, recuento de hematíes y niveles de hemoglobina. Puede haber tatuajes de color verde-amarillo en la mucosa gingival y hepatomegalia".

(Ref. 8)

A niveles superiores de Cu sérico, se presentan alteraciones gastrointestinales, anorexia, náuseas y vómitos frecuentes, y trastornos nerviosos centrales y periféricos. En su forma más grave, aparecen neuritis periféricas con afectación de la vía sensitiva, impotencia y hepatitis crónica. El sulfato de Cu puede producir metahemoglobinemia y hemólisis, con grave alteración renal y hepática.

“Las lesiones hepáticas, con granulomas, fibrosis portal, perisinusoidal y subcapsular, con degeneración a cirrosis micronodular, se han descrito en agricultores que utilizan el sulfato de cobre como pesticida Las lesiones renales directamente generadas por el tóxico, tanto en la intoxicación aguda con en la crónica, consisten en afectación o necrosis tubular aguda, con posible aparición de granulomas y fibrosis intersticial.”

(Ref. 8)

En casos de ingestión de sulfato de cobre o cualquier otra sal soluble, se realizará un lavado gástrico con una solución de ferrocianuro potásico al 1 %. Seguidamente se administrará 50-100 mL de leche o agua albuminosa.

Las formas de toxicidad crónica se controlan mediante tratamiento quelante con D-penicilamina. En animales se ha probado el acetato de Zn como antídoto de cobre, obteniéndose resultados satisfactorios.

Pese a que el Cu carece de relevancia toxicológica, debe recordarse la posible aparición de tatuajes oculares (chalcosis) como resultado de partículas que penetran en los tejidos del globo o contaminación de líquidos que los bañan, así como coloraciones (verde cobre) en el pelo si se impregna en cobre.

3.11.2 Cadmio y sus compuestos

El cadmio es el quinto metal en orden de toxicidad. Tiene importancia, tanto en el campo de la toxicología industrial como ambiental.

Es un metal (Cd; p.a. 112.41; n.a. 48; val. 2; p.f. 321^o; p.e. 767^o) blando, blanco azulado y lustrosos pero empañable. Es poco abundante en la naturaleza (0.1-0.2 ppm), obteniéndose como producto secundario de la minería y extracción del Zn y el Pb; la técnica de extracción consiste en la destilación o precipitación de sulfatos por la acción de polvo de cinc. La producción anual es aproximadamente de unas 18,000 toneladas. Si es expuesto al aire se forma lentamente CdO. Es volátil y a temperatura altas (soldadura, fundido, etc.) se volatiliza en CdO. Es insoluble en agua, y reacciona con el HNO₃ y el HCl dando sales hidrosolubles.

La extracción y refinado del Zn y Cd son actividades con riesgo de intoxicación. El Cd se utiliza en metalurgia para la información de aleaciones con otros metales (bronces, latón, aceros, Au en joyería, etc.) y aparece como contaminante en aleaciones que contengan Zn. La mayor parte del cadmio se usa para recubrimiento electrolítico, debido a que da una superficie brillante y lisa, con gran resistencia a la corrosión. Se emplea en la fabricación de pilas Ni-Cd de larga duración; también se utiliza en algunas técnicas de soldadura (aleado con Zn, Cu, Pb, Sn y Ag). Empleos de menos interés son: electrodos de las lámparas de vapor de Cd, desoxidante en el plateado por níquel, células fotoeléctricas, amalgamas odontológicas, absorbentes de electrones en reactores nucleares, grabado de metales, fabricación de materiales fosforescentes, carga de los reductores de Jones, etc. Como la mayoría de los

metales pesados, se acumula en tejidos vegetales que lo movilizan del suelo. De tal manera, el tabaco (hasta 25 $\mu\text{g}/20$ cigarrillos), el arroz, las verduras, pueden ser ricos en cadmio si se cultivan en lugares contaminados. El aire ($< 0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en entornos limpios a $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambientes contaminados) y el agua ($< 1 \mu\text{g}/\text{L}$ en zonas limpias a más de $5 \mu\text{g}/\text{L}$ en las contaminadas) de las áreas industriales contienen cantidades significativamente más altas de Cd.

El óxido de cadmio (CdO), sólido, insoluble en agua, pero soluble en soluciones ácidas diluidas o amoniacales, es el principal producto de la combustión del Cd metálico. Se utiliza para la fabricación de baterías Ni-Cd, como catalizador de reacciones orgánicas de hidrogenación y deshidrogenación, y pigmento verde, amarillo, marrón, rojo o negro de cerámica, esmaltes o cristales.

Los halogenuros de cadmio son solubles en agua. Se emplea en fotografía, grabado de metales, plateado por cadmio, como pigmentos, controladores en reactores nucleares, etc. El sulfato de cadmio, se aprovecha para el depósito electrolítico de Cd, Cu y Ni. El sulfuro de cadmio, es el pigmento amarillo-cadmio o amarillo brillante, usado en cerámica, pintura, pirotecnia, cristales coloreados, etc. También es útil para la manufactura de pantallas fosforescentes, contadores de centelleo, semiconductores, etc.

El cadmio es considerado un cancerígeno potencial para las personas. Algunos estudios han relacionado la exposición a dicho elemento con el cáncer de hipertrofia de próstata, y en menor grado el carcinoma epidermoide pulmonar y adenocarcinoma renal. En tanto que la lesión pulmonar se produciría como acción local de cadmio por la inhalación de polvos, las lesiones

del tracto urinario serían producto de su eliminación. Las enzimas sustituidas con Cd no son funcionales, por lo que se inhibe la lisiloxidasa, afectando la producción del colágeno óseo. “Este mecanismo enzimático, sumado a la alteración del metabolismo del calcio y fósforo propio de la nefropatía dan lugar a osteopatía por cadmio”.

(Ref. 8)

Concentraciones de 80 mg o más de CdO por vía oral provocan intoxicaciones graves. La dosis letal en conejo por vía oral es 150 a 300 mg/kg.

La exposición prolongada a concentraciones de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de cadmio elemental, se relaciona con lesiones a largo plazo. Niveles atmosféricos de Cd entre 20-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el ambiente laboral ocasiona a los (as) trabajadores (as) expuestos (as), nefropatías en 10-20 años.

Los niveles de Cd en la sangre deben ser inferiores a 5 $\mu\text{g}/\text{dL}$. Valores superiores a 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ indican intoxicación por Cd. En la orina, la concentración límite es de 10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ de creatina (o 50 $\mu\text{g}/\text{L}$).

La intoxicación aguda se produce por ingestión de sus compuestos solubles, como por la aspiración de humos o polvos que lo contengan. Después de un período de latencia de unos 30-40 minutos, “el enfermo nota un sabor dulzón en la saliva, con un cuadro gastroenterítico, dependiente de la acción irritante del Cd, con náuseas y vómitos intensos, cefalea, dolor muscular y calambres abdominales”. Si la irritación es grave se producen úlceras en la pared del estómago, si la cantidad absorbida es alta, causa insuficiencia renal con hepatopatía tóxica y Shock.

La inhalación de humos es común en los trabajos de soldado o fundido de aleaciones ricas en Cd causando la neumonitis por cadmio.

Cuando el (a) paciente ha inhalado humos de Cd, una correcta hidratación, corticoides y antibióticos de amplio espectro es el tratamiento básico. El tratamiento de la intoxicación aguda por vía oral consiste en lavado gástrico con agua albuminosa o carbón activado.

3.11.3 Plomo y sus compuestos

Posiblemente el plomo es el metal con mayor interés toxicológico. Conocido desde la más remota antigüedad, en el 7000-5000 a.C. ya era utilizado por los egipcios en cerámicas y fundición de estatuillas. Se empleó en los jardines colgantes de Babilonia para impermeabilizar el suelo de las terrazas. Los romanos extrajeron más de 8 millones de toneladas de este metal.

Su masiva utilización en baterías eléctricas, pinturas, etc., lo convierte en un importante riesgo tóxico industrial.

El plomo (n.a 82; p.a. 207.19; val 2.4; d 11.34; p.f. 327.5°; p.e. 1749° C) es un metal que pertenece al grupo IV de la tabla periódica, se comporta como anfotero; es de color gris plata, se oscurece en contacto con el aire formando óxido plumboso (PbO). Es blando y fácilmente deleznable, resistente al ataque del HCl y H₂SO₄ formando una capa de sal insoluble. Los ácidos orgánicos lo oxidan fácilmente en presencia de aire.

Su mineral más importante es la galena (PbS_2), de la que existen abundantes yacimientos en la cuenca mediterránea. Otros minerales de interés son la cerusita (PbCO_3), la anglesita (PbSO_4) y piromorfita ($\text{Pb}_5\text{PO}_4\text{Cl}$), de los que solo la primera se emplea como ganga.

El plomo, en sus diferentes compuestos puede absorberse por todas las vías. Las sales inorgánicas, dependiendo de su solubilidad son más o menos absorbibles por vía digestiva. En tanto que la galena (PbS) o los cromatos son muy insolubles y estables, y casi no se absorben, el nitrato o acetato son fácilmente absorbibles, y los carbonatos óxidos y sulfatos tienen un comportamiento intermedio.

Por vía respiratoria, la absorción de plomo requiere que la sal sea soluble, y que produzca con facilidad polvo. Por lo que los vapores de plomo fundido y el carbonato, aunque no muy solubles, son más peligrosos por esta vía que el acetato, que aun siendo muy soluble, no genera polvos. La absorción media del Pb por esta vía es del 35-50 %, es decir entre tres y cinco veces más eficaz que la oral.

Se estima que la absorción diaria se 1-2 mg de plomo produce saturnismo en pocos meses. Por vía parental el plomo es muy tóxico (~ 200 mg/kg), por vía oral la mayor parte de sus compuestos son moderadamente tóxicos o, incluso, débilmente tóxicos.

“La concentración de plomo tetraetilo o tetrametilo en gasolinas nunca supera el 0.15 % (w/w). La dosis mortal de los compuestos alquílicos es de alrededor de 1 g.” (Ref. 8)

Los signos de toxicidad aguda se inician en horas después de la administración del tóxico. El cuadro se caracteriza por vómitos con sialorrea de sabor metálico, dulzaino, dolores de vientre con estreñimiento. Si el (a) enfermo (a) sobrevive a esta primera fase, desarrolla signos de saturnismo.

El plomo eliminado por la saliva, precipita parcialmente en forma de sulfuro negro, pudiendo dar lugar a tatuajes mucosos. El ribete de Burton se describe como un ribete de color gris-azulado que aparece en la cara externa de la encía superior junto a la raíz de los dientes, y que es más marcado a la altura de los molares. También aparece esta pigmentación en la mucosa de la mejillas, a la altura de los molares superiores, y en los casos muy evidentes, incluso en la lengua.

Los signos hematológicos del saturnismo son la anemia microcítica-hipocrómica, con reticulocitos y la presencia de eritrocitos con punteado basófilo.

En el saturnismo se produce una neuropatía periférica, estrictamente motora, en los miembros, que afecta los grupos musculares más utilizados. El cuadro de parálisis es precedido por alteraciones neurofisiológicas (aumento de la cronaxia) y sensación de debilidad.

La encefalopatía saturnina es más frecuente en los niños (as) que en los (as) adultos (as). En los (as) niños (as) se caracteriza por disminución del rendimiento escolar y afectación del proceso de aprendizaje en general, irritabilidad y, en los casos graves letargia. Se pueden producir episodios convulsivos por encefalopatía hipertensiva. Se ha demostrado que niveles de plomo en sangre subtóxicos, a partir de 10.15 µg/dL durante la edad de crecimiento, se correlacionan con un menor cociente de inteligencia que el estadísticamente esperado.

Por el contrario, la encefalopatía del (a) adulto (a), se caracteriza por una evolución crónica e insidiosa con períodos de agudización, sobre un cuadro demencial, con sensación de fatiga, irritación con respuestas histeriformes, trastornos del sueño, cefaleas, trastornos de la visión, ataxia, trastornos del habla, etc., pueden producirse episodios agudos como convulsiones, delirium y coma.

Si se sospecha de intoxicación aguda por sales de plomo, deberá provocarse el vómito y/o practicar un lavado de estómago con sulfato de sodio. Si aparecen signos de edema cerebral, se administrará prednisona y manitol, consultándose al neurocirujano.

Si aparecen convulsiones, deberá administrarse diazepam i.v. 0.1 mg/kg, continuando con fenitoina o fenobarbital. Se debe mantener un elevado flujo urinario mediante la administración i.v. glucosa al 10 %, 10-20 mL/kg en 120 minutos. Si no se inicia la diuresis, adminístrese furosemida (0.25 a 1 mg/kg por

vía oral o i.v.) o manitol al 20 % 5 mL/kg. Si se sospecha de absorción masiva de plomo (ingestión de dosis altas de acetato, nitrato, óxido rojo, etc.) y no se ha iniciado la diuresis, y la evolución del (a) enfermo (a) es catastrófica, se deberá recurrir a hemodiálisis o hemoperfusión, se iniciará tratamiento quelante (incluye EDTA, BAL y penicilamina).

(Ref. 8)

4. RESULTADOS

Tabla I. Concentraciones de plomo, cadmio y cobre en fuentes de agua de la República de Guatemala.

Lugar de Muestreo	Concentración Media de Plomo mg/l (ppm)	Concentración Media de Cadmio mg/l (ppm)	Concentración Media de Cobre mg/l (ppm)
El Progreso (km 76.5)	0,172 ± 0,008	nc*	2.970 ± 0,702
Zacapa (km 145)	nc*	nc*	1.390 ± 0,343
Izabal (Río Dulce)	nc*	nc*	nc*
Chiquimula (Puente San José)	nc*	nc*	1.130 ± 0,420
Huehuetenango (Chiantla)	0,199 ± 0,003	nc*	32.82 ± 2.824
Quetzaltenango (Río Cantel)	0,208 ± 0,011	nc*	3.720 ± 0.698
San Marcos (Aldea Santa Irene, km 235)	7.580 ± 0,232	nc*	27.60 ± 0.582
Huehuetenango (Río Selegua)	nc*	nc*	29.92 ± 1.234
Escuintla (Río Achiquate)	nc*	nc*	4.360 ± 0.571
Retalhuleu (Km 172, Puente Maricón)	0,177 ± 0,006	nc*	1.090 ± 0.191
Quiche (Río Sepelá)	nc*	nc*	nc*
Mazatenango (Km 121)	3,170 ± 0,038	nc*	3.140 ± 0.997
Jutiapa (Aldea San Cristobal, km 179)	nc*	nc*	3.050 ± 0.605
Jalapa (Aldea El Pinalito, km 179)	nc*	nc*	3.290 ± 0.237
Alta Verapaz (Aldea Chitepec, km 217)	nc*	nc*	nc*
Baja Verapaz (Aldea Sibabaj San Gerónimo, km 142)	4,767 ± 0,993	nc*	4.830 ± 1.401
Escuintla (Puente Aceituno)	nc*	nc*	2.330 ± 0.554

Continuación.

Lugar de Muestreo	Concentración Media de Plomo mg/l (ppm)	Concentración Media de Cadmio mg/l (ppm)	Concentración Media de Cobre mg/l (ppm)
Retalhuleu (Puente el Niño)	nc*	nc*	nc*
Chiquimula (Km 120)	0,177 ± 0,007	nc*	nc*
Suchitepequez (Finca San Agustín)	nc*	nc*	3.510 ± 0.318
Santa Rosa (Puente Amapa)	0,193 ± 0,003	nc*	nc*
Peten (Lago Peten Itza)	0,219 ± 0,009	nc*	nc*
Chimaltenango (Los Aposentos)	0,177 ± 0,006	nc*	1.700 ± 0.198
Antigua (San Felipe)	nc*	nc*	nc*
Sololá (Km 144)	nc*	nc*	nc*
Totonicapan (Km 178)	0,183 ± 0,016	nc*	2.390 ± 0.976

Fuente. Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas

* No Cuantificable

Nivel máximo de concentración de plomo en agua potable, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 0,015 mg/l (**0,015 ppm**)

Nivel máximo de concentración de plomo en agua fresca (fluída), según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 0,065 mg/l (**0,065 ppm**)

Nivel máximo de concentración de cobre en agua potable, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 1,300 mg/l (**1,300 ppm**)

Nivel máximo de concentración de cobre en agua fresca (fluída), según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 0,017 mg/l (**0,017 ppm**)

Nivel máximo de concentración de cadmio en agua potable, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 0,005 mg/l (**0,005 ppm**)

Nivel máximo de concentración de cadmio en agua fresca (fluída), según la Agencia de Protección Ambiental (EPA): 0,0043 mg/l (**0,0043 ppm**)

(Ref. 6,7)

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirmó la presencia de los metales plomo y cobre en las fuentes de agua de la República de Guatemala analizadas (Tabla I); el metal cadmio no fue cuantificable por lo técnica utilizada, es decir las cantidades de metal cadmio a nivel de trazas en la muestras analizadas fueron menores al límite de detección de la técnica, no se obtuvieron datos para ninguno de los departamentos muestreados.

La mayor concentración de metal plomo se encontró en el departamento de San Marcos 7.6 ppm, la cual sobrepasa a los límites permisibles, según la Agencia de Protección Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*); según la agencia, el nivel máximo de concentración de plomo que se refiere al máximo nivel permitido del contaminante en agua potable es de 0.015 ppm y la máxima concentración del contaminante en agua fresca fluida es de 0.065 ppm; concentraciones elevadas de plomo se determinaron también en los departamentos de Suchitepéquez (Mazatenango, km 121) donde la concentración fue de 3.2 ppm y en Baja Verapaz (San Gerónimo, km 142) la concentración determinada es 4.8 ppm.

El metal cobre se encontró en mayor concentración en el departamento de Huehuetenango (Chiantla) 32.8 ppm, el nivel máximo de concentración según la Agencia de Protección Ambiental para el cobre en agua potable es de

1.3 ppm y en agua fresca fluida es de 0.017 ppm; en el departamento de San Marcos (Aldea Santa Irene) también se determinó una concentración elevada del metal cobre 27.6 ppm.

Como se mencionó anteriormente ninguna de las muestras analizadas presentó evidencia del metal cadmio, por lo que se concluye que de encontrarse presente en las muestras, las concentraciones son menores al límite de detección de Cadmio por la técnica (10 ppb).

Los ríos muestreados en los departamentos de San Marcos y Huehuetenango pasan por las cercanías de poblaciones, por consiguiente la contaminación ambiental es mayor, consecuentemente las concentraciones elevadas de ambos metales (Pb, Cu) en dichos departamentos.

Guatemala posee gran potencial de recursos minerales, yacimientos metálicos y no metálicos, los cuales se encuentran distribuidos en todo el territorio nacional, entre los departamentos que cuentan con yacimientos metálicos están: Alta Verapaz, Baja Verapaz, Chiquimula, El Progreso, Huehuetenango, Izabal, Jalapa, Santa Rosa y Zacapa.

(Ref. 2, 9)

Por lo tanto las concentraciones de los metales analizados se ven influenciados por la cercanía de dichos yacimientos y poblaciones, por la utilización de pesticidas, plaguicidas, herbicidas, etc., utilizados en la actividad agrícola que contengan compuestos de los metales en estudio; lo que da origen a un próximo estudio acerca de las causas de contaminación ambiental por Cobre y Plomo en la República de Guatemala.

CONCLUSIONES

1. En las fuentes de agua de la República de Guatemala analizadas existe presencia de los metales plomo y cobre.
2. Las mayores concentraciones del metal plomo se encontraron en los departamentos de San Marcos, Baja Verapaz y Suchitepéquez en ríos que se encuentran muy cercanos a poblaciones.
3. Las mayores concentraciones del metal cobre se encontraron en los departamentos de Huehuetenango y San Marcos, siendo estos también ríos que se encuentran cercanos a poblaciones.
4. Con la técnica utilizada no se encontró evidencia del metal cadmio, las concentraciones de este son menores a la detectada por la técnica.
5. Las concentraciones de los metales encontrados, plomo y cobre en las fuentes de agua de la República de Guatemala analizadas son mayores a la máxima concentración recomendada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio posterior que permita determinar a fondo las principales causas de la contaminación de plomo y cobre en las fuentes de agua analizadas.
2. Establecer un programa de monitoreo periódico y permanente de las fuentes de agua guatemaltecas para evaluar la contaminación con plomo, cobre y cadmio y el incremento en los niveles de esta.
3. En la agricultura se utiliza como fuente de riego las fuentes de agua cercanas a los cultivos, por lo que es necesario realizar un estudio extensivo a este, que permita determinar la acumulación de los metales plomo, cadmio y cobre en los alimentos que son regados con dicha agua y que sirven como alimento local o de exportación.
4. Extender este estudio a otros elementos contaminantes tales como arsénico, mercurio, cromo y otros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1

AHMED, R., M. Hussain. ***Determination of heavy and toxic metals (Cd, Pb, Cu and Zn) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltametry.*** V. 33(1-2). Pakistan Inst. of Nuclear Science and Technology, Islamabad (Pakistan) Nuclear Chemistry Div. Pakistan: 1996. Pp. 95-100.

2

ALVARADO Carías Humberto y Rosal Higueros Oscar. **Guía del Inversionista Minero.** Ministerio de Energía y Minas, Dirección General de Minería, Departamento de Desarrollo Minero. Guatemala: septiembre de 2001. pp. 18-24.

3

ANNUAL Book of ASTM Standards. ***Water and Environmental Technology.*** Vol 11.01 (Water II). Impreso en USA. Pp. 104-110.

4

CHRISTIAN D., Gary. **Química Analítica.** 2da. ed. (Tra. Ma. Teresa Aguilar). México: Editorial Limusa, 1981, pp. 415 a 429.

5

Chun Ho, Evelyn. Determinación de Cadmio, Cobre y Plomo en Especies Marinas de los Océanos Atlántico y Pacífico de Guatemala por Técnicas Voltamperométricas. Tesis de Licenciada en Química. Guatemala, Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, 2000. pp. 6-11.

6

Documento de Registros Federales. **Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable**. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Abril 2000. s.n.

7

Federal Register Document. ***Water Quality Standards; Establishment of Numeric Criteria for Priority Toxic Pollutants***. United States Environmental Protection Agency. Volume 63, Number 237 and Volume 64, number 216. December 10, 1998 and November 9, 1999. pp 26

8

LADRÓN de Guevara, J. **Toxicología Médica. Clínica Laboral**. España: Editorial Interamericana McGraw-Hill, 1995. pp. 147-149, 161-167, 231-248.

9

Minería en Guatemala, Minería y Desarrollo Sostenido, El Reto en el Tercer Milenio; Ministerio de Energía y Minas, Dirección General de Minas. Guatemala, Noviembre de 1999. s.n.

10

OLSEN, K.B. ***Field screening of chromium, cadmium, zinc, copper and lead in sediments by stripping analysis***. V. 28(12). Pacific Northwest Lab. Environmental Science and Technology. United States: 1994. Pp. 2074-2079.

11

SKOOG, Douglas y Donald M. West. **Análisis Instrumental**. 2da ed. (Tr. Mario Calcagno). México: Editorial McGraw-Hill, 1989. pp. 633-668.

12

STRYJEWSKA, E. J. Trzaskowska. ***Determination of traces of copper, lead, cadmium and zinc in flour and bread samples by ASV method***. V. 36(3). Warsaw University. Poland: 1991. Pp. 545-549

13

USER`S Manual. ***Trace Master 5 and Pol 150 Polarographic Analyzer.***
Radiometer Copenhagen. Pp. 4.10.

14

VALENTA, Pavel. **Taller sobre determinación electroanalítica de metales traza.** Documento Técnico Centro de Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica, 1995. s.n.

15

VIQAR UN NISA. R. Ahmed. ***Determination of heavy and toxic metals Zn, Cd, Pb and Cu in vegetables by voltametry.*** V. 37(1-2). Pakistan Inst. of Nuclear Science and Technology, Islamabad. Pakistan: 1994. pp. 33-35.

16

VIQAR UN NISA, R. Ahmed. ***Square wave voltametric method for the trace metal analysis.*** V. 35(1-2). Pakistan Inst. of Nuclear Science and Technology, Islamabad Pakistan: 1998. Pp. 55-63.

17

WILLARD, Hobart H. **Métodos Instrumentales de Análisis.** 7ma. ed. (Tres. Alberto Rojas y Santiago Capella). México: Grupo editorial Iberoamericana, 1991. pp. 685-716

BIBLIOGRAFIA

1. BROWN, Theodore y Lemay H. **Química La Ciencia Central**. 3ra. ed. (Tres. Dr. Guillermo Aristondo y Dr. Gustavo Lonngi). Mexico: Editorial Prentice Hall, 1987. pp. 45, 205 352, 565, 569, 585.
2. CALABUIG, J. A. **Medicina Legal y Toxicología**. 4ta ed. Barcelona. pp. 1062.
3. MORTIMER, Charles E. **Química**. 5ta. Ed. (Tr. Jaime Guerrero Santafé). México: Editorial Iberoamericana, 1983, pp. 48, 236, 309, 495
4. MOTHE. **Estadística Aplicada a la Ingeniería**. 2da. Ed. Barcelona: Editorial Ariel, 1960. Pp. 30-38
5. OEHME, F. **Toxicity of Heavy metal in the environment**. New York: Marcel Dekker Inc. USA. 1978. Part I. pp 516
6. STEGEN, S. Documento Técnico. **Análisis Elemental de Elementos Inorgánicos a Nivel de Trazas**. Universidad Católica del Norte, Chile. s.n.
7. WALPOLE, Myers. **Probabilidad y Estadística**. 4ta ed. (Tr. Gerardo Maldonado Vásquez). México: Editorial McGraw-Hill, 1992. pp 488-497, 737.

APÉNDICE

A. Datos originales

Tabla II. Amplitud de la Curva de plomo en muestras de agua

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	η^A	Otros elementos
14/12/01	El Progreso	1	A002-99	Pbpra	115 ± 36	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbprb	175 ± 47	
		3		Pbprc	nc*	
21/12/01	Zacapa (La Fragua)	1	A003-99	Pbzacpa	nc*	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbzacpb	nc*	
		3		Pbzacpc	nc*	
14/12/01	Izabal (Río Dulce)	1	A004-98	Pbiza	nc*	Ca, Fe, Zn
		2		Pbizb	nc*	
		3		Pbizc	nc*	
20/12/01	Chiquimula (Puente San José)	1	A004-99	Pbchqa	nc*	Ca, Zn, Fe
		2		Pbchqb	nc*	
		3		Pbchqc	nc*	
20/12/01	Izabal (Los Amates)	1	A005-99	Pbizba	nc*	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
11/02/02		2		Pbizabb	nc*	
11/02/02		3		Pbizabc	nc*	
21/12/01	Huehuetenango (Chiantla)	1	A006-98	Pbhuetb	317 ± 52	S, Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbhuetb	290 ± 43	
		3		Pbhuetc	323 ± 57	
17/12/01	Quetzaltenango (Río Cantel)	1	A006-99	Pbqta	413 ± 59	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbqtb	318 ± 47	
		3		Pbqtc	nc*	
14/12/01	San Marcos (Aldea Santa Irene)	1	A007-98	Pbsma	37808 ± 300	Fe, Se, Ni
		2		Pbsmb	39469 ± 303	
		3		Pbsmc	40201 ± 304	
14/12/01	Huehuetenango (Río Selegua)	1	A007-99	Pbhuea	nc*	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbhueb	nc*	
		3		Pbhuec	nc*	

Continuación

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	η_A	Otros elementos
19/12/01	Escuintla (Río Achiguate)	1	A008-98	Pbesca	nc*	Ca, Zn, Fe
		2		Pbescb	nc*	
		3		Pbescc	nc*	
20/12/01	Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)	1	A009-98	Pbreua	191 \pm 44	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbreub	144 \pm 37	
		3		Pbreuc	210 \pm 44	
08/02/02	Quiche (Río Sepelá)	1	A009-99	Pbquicha	nc*	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbquichb	nc*	
		3		Pbquichc	nc*	
13/12/01	Mazatenango (Km 121)	1	A010-98	Pbamza	15512 \pm 198	Fe, Co, Zn, Se
		2		Pbamzb	15660 \pm 207	
		3		Pbamzc	15915 \pm 199	
17/12/01	Jutiapa	1	A010-99	Pbjua	nc*	Ar, Fe, Ni, Zn
19/12/01		2		Pbjub	nc*	
19/12/01		3		Pbjuc	nc*	
07/02/02	Jalapa	1	A011-99	Pbjalapa	nc*	Ca, Fe, Zn
		2		Pbjalapb	nc*	
		3		Pbjalapc	nc*	
08/02/02	Cobán	1	A012-99	Pbcoba	nc*	Ar, Ca, Ni, Zn
		2		Pbcobb	nc*	
		3		Pbcobc	nc*	
14/12/01	Salamá (San Gerónimo)	1	A013-99	Pbslma	18186 \pm 217	Fe, Se
		2		Pbslmb	26298 \pm 230	
		3		Pbslmc	28113 \pm 240	
07/02/02	Escuintla (Puente Aceituno)	1	A014-99	Pbescua	nc*	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbescub	nc*	
		3		Pbescuc	nc*	
07/02/02	Retalhuleu (Puente el Niño)	1	A015-99	Pbreuta	nc*	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbreutb	nc*	
		3		Pbreutc	nc*	
17/12/01	Chiquimula (Km 120)	1	A016-98	Pbcqa	153 \pm 37	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbcqb	210 \pm 42	
		3		Pbcqc	nc*	
17/12/01	Suchitepequez (Finca San Agustín)	1	A016-99	Pbscha	nc*	Ni, Zn
11/02/02		2		Pbsuchib	nc*	
11/02/02		3		Pbsuchic	nc*	

Continuación

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	ηA	Otros elementos
17/12/01	Santa Rosa (Puente Amapa)	1	A017-99	Pbsra	285 ± 46	Ar, Ca, Fe, Ni
		2		Pbsrb	261 ± 47	
		3		Pbsrc	nc*	
18/12/01	Peten (Lago Peten Itza)	1	A018-99	Pbpta	479 ± 67	Ca, K, Fe, Ni, Zn
		2		Pbptb	435 ± 50	
		3		Pbptc	370 ± 45	
14/12/01	Chimaltenango (Los Aposentos)	1	A019-99	Pbcha	201 ± 51	Ca, Fe, Zn, Ni
		2		Pbchb	nc*	
		3		Pbchc	151 ± 45	
07/02/02	Antigua	1	A020-99	Pbantia	nc*	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbantib	nc*	
		3		Pbantic	nc*	
21/12/01	Sololá (Km 144)	1	A021-99	Pbsoloa	nc*	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbsolob	nc*	
		3		Pbsoloc	nc*	
20/12/01	Totonicapan (Km 178)	1	A022-99	Pbtota	281 ± 51	Fe, Se, Ni
		2		Pbtotb	151 ± 50	
		3		Pbtotc	nc*	

Fuente Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas

* No Cuantificable

Tabla III. Amplitud de la curva de cobre en muestras de agua

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	ηA	Otros elementos
14/12/01	El Progreso	1	A002-99	Pbpra	240 ± 44	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbprb	190 ± 46	
		3		Pbprc	218 ± 44	
21/12/01	Zacapa (La Fragua)	1	A003-99	Pbzacpa	173 ± 41	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbzacpb	158 ± 36	
		3		Pbzacpc	149 ± 37	
14/12/01	Izabal (Río Dulce)	1	A004-98	Pbiza	nc*	Ca, Fe, Zn
		2		Pbizb	nc*	
		3		Pbizc	nc*	

Continuación

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Spectro	ηA	Otros elementos
20/12/01	Chiquimula (Puente San José)	1	A004-99	Pbchqa	136 \pm 39	Ca, Zn, Fe
		2		Pbchqb	150 \pm 32	
		3		Pbchqc	166 \pm 38	
20/12/01	Izabal (Los Amates)	1	A005-99	Pbizba	nc*	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
11/02/02		2		Pbizabb	nc*	
11/02/02		3		Pbizabc	nc*	
21/12/01	Huehuetenango (Chiantla)	1	A006-98	Pbhuetb	1268 \pm 122	S, Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbhuetc	1382 \pm 137	
		3		Pbhuetd	1182 \pm 129	
17/12/01	Quetzaltenango (Río Cantel)	1	A006-99	Pbqta	189 \pm 44	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbqtb	247 \pm 43	
		3		Pbqtc	265 \pm 42	
14/12/01	San Marcos (Aldea Santa Irene)	1	A007-98	Pbsma	1076 \pm 135	Fe, Se, Ni
		2		Pbsmb	1084 \pm 128	
		3		Pbsmc	1115 \pm 132	
14/12/01	Huehuetenango (Río Selegua)	1	A007-99	Pbhuea	1164 \pm 137	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbhueb	1222 \pm 135	
		3		Pbhuec	1136 \pm 135	
19/12/01	Escuintla (Río Achiguate)	1	A008-98	Pbesca	256 \pm 54	Ca, Zn, Fe
		2		Pbeschb	252 \pm 43	
		3		Pbescc	289 \pm 51	
20/12/01	Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)	1	A009-98	Pbreua	157 \pm 37	Ar, Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbreub	145 \pm 38	
		3		Pbreuc	146 \pm 38	
08/02/02	Quiche (Río Sepelá)	1	A009-99	Pbquicha	nc*	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbquichb	nc*	
		3		Pbquichc	nc*	
13/12/01	Mazatenango (Km 121)	1	A010-98	Pbamza	nc*	Fe, Co, Zn, Se
		2		Pbamzb	197 \pm 53	
		3		Pbamzc	247 \pm 52	
17/12/01	Jutiapa	1	A010-99	Pbjua	243 \pm 46	Ar, Fe, Ni, Zn
19/12/01		2		Pbjub	202 \pm 42	
19/12/01		3		Pbjuc	212 \pm 40	
07/02/02	Jalapa	1	A011-99	Pbjalapa	237 \pm 38	Ca, Fe, Zn
		2		Pbjalapb	222 \pm 40	
		3		Pbjalapc	223 \pm 41	

Continuación

Fecha de medición	Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Spectro	ηA	Otros elementos
08/02/02	Cobán	1	A012-99	Pbcoba	nc*	Ar, Ca, Ni, Zn
		2		Pbcobb	nc*	
		3		Pbcobc	nc*	
14/12/01	Salamá (San Gerónimo)	1	A013-99	Pbslma	246 + 52	Fe, Se
		2		Pbslmb	262 + 57	
		3		Pbslmc	339 + 59	
07/02/02	Escuintla (Puente Aceituno)	1	A014-99	Pbescua	182 + 38	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbescub	216 + 38	
		3		Pbescuc	182 + 38	
07/02/02	Retalhuleu (Puente el Niño)	1	A015-99	Pbreuta	nc*	Ca, Fe, Ni, Zn
		2		Pbreutb	nc*	
		3		Pbreutc	nc*	
17/12/01	Chiquimula (Km 120)	1	A016-98	Pbcqa	nc*	Ar, Ca, Fe, Zn
		2		Pbcqb	nc*	
		3		Pbcqc	nc*	
17/12/01	Suchitepequez (Finca San Agustín)	1	A016-99	Pbscha	227 + 44	Ni, Zn
11/02/02		2		Pbsuchib	172 + 36	
11/02/02		3		Pbsuchic	nc*	
17/12/01	Santa Rosa (Puente Amapa)	1	A017-99	Pbsra	nc*	Ar, Ca, Fe, Ni
		2		Pbsrb	nc*	
		3		Pbsrc	nc*	
18/12/01	Peten (Lago Peten Itza)	1	A018-99	Pbpta	nc*	Ca, K, Fe, Ni, Zn
		2		Pbptb	nc*	
		3		Pbptc	nc*	
14/12/01	Chimaltenango (Los Aposentos)	1	A019-99	Pbcha	166 + 47	Ca, Fe, Zn, Ni
		2		Pbchb	176 + 41	
		3		Pbchc	205 + 44	
07/02/02	Antigua	1	A020-99	Pbantia	nc*	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbantib	nc*	
		3		Pbantic	nc*	
21/12/01	Sololá (Km 144)	1	A021-99	Pbsoloa	nc*	Ar, Fe, Ni, Zn
		2		Pbsolob	nc*	
		3		Pbsoloc	nc*	
20/12/01	Totonicapan (Km 178)	1	A022-99	Pbtota	220 + 38	Fe, Se, Ni
		2		Pbtotb	197 + 36	
		3		Pbtotc	nc*	

Fuente Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas

* No Cuantificable

Tabla IV. Curva de calibración de plomo

[Pb] ppm	η_A
0	0
0.5	2313
1	4990
2	7174
3	15696
5	35310
10	56761
20	118704

Fuente Dirección General de Energía Nuclear,
Ministerio de Energía y Minas.

$$\eta_A = 5975,59 * [Pb] - 879,88$$

Coeficiente de correlación = 0,9973

Tabla V. Curva de calibración de cobre

[Cu] ppm	η_A
1	169
2	173
3	199
5	288
10	466
15	644
20	830
25	994
30	1177
40	1532
50	188
60	2243

Fuente Dirección General de Energía Nuclear,
Ministerio de Energía y Minas.

$$\eta_A = 35.54 * [Cu] + 110.50$$

Coeficiente de correlación = 0,999

Tabla VI. Curva de calibración de cadmio

[Cd] ppm	ηA
0	0
5	109
10	293
25	931

Fuente Dirección General de Energía Nuclear,
Ministerio de Energía y Minas.

$$\eta A = 38,343 * [Cd] - 50,178$$

Coefficiente de correlación = 0,9945

B. Datos calculados

Tabla VII. Concentraciones de plomo, cobre y cadmio en muestras de agua

Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	Pb ppm	Cu ppm	Cd ppm
El Progreso	1	A002-99	Pbpra	0.17	3.64	nc*
	2		Pbprb	0.18	2.24	nc*
	3		Pbprc	nc*	3.02	nc*
Zacapa (La Fragua)	1	A003-99	Pbzacpa	nc*	1.76	nc*
	2		Pbzacpb	nc*	1.34	nc*
	3		Pbzacpc	nc*	1.08	nc*
Izabal (Río Dulce)	1	A004-98	Pbiza	nc*	nc*	nc*
	2		Pbizb	nc*	nc*	nc*
	3		Pbizc	nc*	nc*	nc*
Chiquimula (Puente San José)	1	A004-99	Pbchqa	nc*	0.72	nc*
	2		Pbchqb	nc*	1.11	nc*
	3		Pbchqc	nc*	1.56	nc*
Huehuetenango (Chiantla)	1	A006-98	Pbhuetab	0.20	32.56	nc*
	2		Pbhuetb	0.20	35.77	nc*
	3		Pbhuetc	0.20	30.14	nc*
Quetzaltenango (Río Cantel)	1	A006-99	Pbqta	0.22	2.97	nc*
	2		Pbqtb	0.20	3.84	nc*
	3		Pbqtc	nc*	4.35	nc*
San Marcos (Aldea Santa Irene)	1	A007-98	Pbsma	7.32	27.16	nc*
	2		Pbsmb	7.64	27.38	nc*
	3		Pbsmc	7.77	28.26	nc*
Huehuetenango (Río Selegua)	1	A007-99	Pbhuea	nc*	29.64	nc*
	2		Pbhueb	nc*	31.27	nc*
	3		Pbhuec	nc*	28.85	nc*
Escuintla (Río Achiguate)	1	A008-98	Pbesca	nc*	4.09	nc*
	2		Pbescb	nc*	3.98	nc*
	3		Pbescc	nc*	5.02	nc*
Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)	1	A009-98	Pbreua	0.18	1.31	nc*
	2		Pbreub	0.17	0.97	nc*
	3		Pbreuc	0.18	0.99	nc*
Quiche (Río Sepelá)	1	A009-99	Pbquicha	nc*	nc*	nc*
	2		Pbquichb	nc*	nc*	nc*
	3		Pbquichc	nc*	nc*	nc*

Fuente: Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas.

* No Cuantificable

Continuación

Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	Pb ppm	Cu ppm	Cd ppm
Mazatenango (Km 121)	1	A010-98	Pbamza	3.14	nc*	nc*
	2		Pbamzb	3.16	2.43	nc*
	3		Pbamzc	3.21	3.84	nc*
Jutiapa	1	A010-99	Pbjua	nc*	3.73	nc*
	2		Pbjub	nc*	2.57	nc*
	3		Pbjuc	nc*	2.85	nc*
Jalapa	1	A011-99	Pbjalapa	nc*	3.56	nc*
	2		Pbjalapb	nc*	3.14	nc*
	3		Pbjalapc	nc*	3.16	nc*
Cobán	1	A012-99	Pbcoba	nc*	nc*	nc*
	2		Pbcobb	nc*	nc*	nc*
	3		Pbcobc	nc*	nc*	nc*
Salamá (San Gerónimo)	1	A013-99	Pbslma	3.64	3.81	nc*
	2		Pbslmb	5.16	4.26	nc*
	3		Pbslmc	5.50	6.43	nc*
Escuintla (Puente Aceituno)	1	A014-99	Pbescua	nc*	2.01	nc*
	2		Pbescub	nc*	2.97	nc*
	3		Pbescuc	nc*	2.01	nc*
Retalhuleu (Puente el Niño)	1	A015-99	Pbreuta	nc*	nc*	nc*
	2		Pbreutb	nc*	nc*	nc*
	3		Pbreutc	nc*	nc*	nc*
Chiquimula (Km 120)	1	A016-98	Pbcqa	0.17	nc*	nc*
	2		Pbcqb	0.18	nc*	nc*
	3		Pbcqc	nc*	nc*	nc*
Suchitepequez (Finca San Agustín)	1	A016-99	Pbscha	nc*	3.28	nc*
	2		Pbsuchib	nc*	3.73	nc*
	3		Pbsuchic	nc*	nc*	nc*
Santa Rosa (Puente Amapa)	1	A017-99	Pbsra	0.20	nc*	nc*
	2		Pbsrb	0.19	nc*	nc*
	3		Pbsrc	nc*	nc*	nc*
Peten (Lago Peten Itza)	1	A018-99	Pbpta	0.23	nc*	nc*
	2		Pbptb	0.22	nc*	nc*
	3		Pbptc	0.21	nc*	nc*
Chimaltenango (Los Aposentos)	1	A019-99	Pbcha	0.18	1.56	nc*
	2		Pbchb	nc*	1.84	nc*
	3		Pbchc	0.17	2.66	nc*

Fuente: Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas.

* No Cuantificable

Continuación

Depto.	No.	Código de Muestra	Código de Espectro	Pb ppm	Cu ppm	Cd ppm
Antigua	1	A020-99	Pbantia	nc*	nc*	nc*
	2		Pbantib	nc*	nc*	nc*
	3		Pbantic	nc*	nc*	nc*
Sololá (Km 144)	1	A021-99	Pbsoloa	nc*	nc*	nc*
	2		Pbsolob	nc*	nc*	nc*
	3		Pbsoloc	nc*	nc*	nc*
Totonicapan (Km 178)		A022-99	Pbtota	0.19	3.08	nc*
	1		Pbtotb	0.17	2.43	nc*
	2		Pbtotc	nc*	nc*	nc*

Fuente: Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas.

* No Cuantificable

C. Muestra de cálculo

Para cada elemento se construyó una curva de calibración (Tablas. IV, V y VI) con la cual se realizó una correlación lineal, para el caso del plomo se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\eta A = 5975.59 * [Pb] - 879.88$$
$$R^2 = 0.9973$$

Para el cobre la ecuación lineal es:

$$\eta A = 35.54 * [Cu] + 110.50$$
$$R^2 = 0.999$$

Para el caso del cadmio la ecuación es:

$$\eta A = 38.343 * [Cd] - 50.178$$
$$R^2 = 0.9945$$

Donde:

ηA = Nanoamperios, amplitud de la curva.

[Pb], [Cu], [Cd] = Concentración en partes por millón.

Con estas ecuaciones se determina la concentración en partes por millón de cada elemento presente en las muestras de agua, los espectros nos muestran la amplitud de la curva (ηA); despejando la concentración de la ecuación lineal obtenida para cada elemento, tenemos para el caso del plomo:

$$[\text{Pb}] = \frac{\eta A + 879.88}{5975.59}$$

Por ejemplo en el caso del departamento de Mazatenango (Km 121):

$$[\text{Pb}] = (15512 + 879.88) / 5975.59$$
$$[\text{Pb}] = 3.14 \text{ ppm}$$

Siguiendo el mismo procedimiento se obtuvieron las concentraciones de los otros departamentos (Tabla VII). Para cada departamento se realizaron tres réplicas, por lo que se obtuvo un valor medio de concentración y se determinó la desviación estándar (Tabla I).

Para el caso del departamento de Mazatenango (Km 121), el valor de concentración medio se obtuvo utilizando la siguiente fórmula:

$$X = (\sum x_i) / N$$

Donde: x_i = cada uno de los datos

N = Total de datos

La concentración media para el departamento de Mazatenango (Km 121)
es :

$$X = 3.17$$

La desviación estándar se obtuvo de la siguiente fórmula:

$$\mathbf{D.E = square [(n\sum x_i^2 - (\sum X)^2) / N]}$$

Donde: x_i = cada uno de los datos

X = Media aritmética

N = Total de datos

La desviación estándar para el departamento de Mazatenango (Km 121)
es :

$$D. E = 0.038$$

D. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con el objetivo de verificar la confiabilidad de los datos obtenidos, se realizó un análisis de varianza en en una sola dirección con un diseño completamente aleatorio.

Tabla VIII. Sumatoria de concentración de Pb en muestras de agua

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
1	El Progreso	0.17	0.18	0	0.35
2	Zacapa (La Fragua)	0	0	0	0
3	Izabal (Río Dulce)	0	0	0	0
4	Chiquimula (Puente San José)	0	0	0	0
5	Quetzaltenango (Río Cantel)	0.22	0.20	0	0.42
6	Huehuetenango (Chiantla)	0.20	0.20	0.20	0.60
7	San Marcos (Aldea Santa Irene)	7.32	7.64	7.77	22.73
8	Huehuetenango (Río Selegua)	0	0	0	0
9	Escuintla (Río Achiguate)	0	0	0	0

Continuación

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
10	Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)	0.18	0.17	0.18	0.53
11	Quiche (Río Sepelá)	0	0	0	0
12	Mazatenango (Km 121)	3.14	3.16	3.21	9.51
13	Jutiapa	0	0	0	0
14	Jalapa	0	0	0	0
15	Cobán	0	0	0	0
16	Salamá (San Gerónimo)	3.64	2.16	5.50	11.30
17	Escuintla (Puente Aceituno)	0	0	0	0
18	Retalhuleu (Puente el Niño)	0	0	0	0
19	Chiquimula (Km 120)	0.17	0.18	0	0.35
20	Suchitepéquez (Finca San Agustín)	0	0	0	0
21	Santa Rosa (Puente Amapa)	0.20	0.19	0	0.39
22	Peten (Lago Peten Izta)	0.23	0.22	0.21	0.66

Continuación

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
23	Chimaltenango (Los Aposentos)	0.18	0	0.17	0.35
24	Antigua Guatemala	0	0	0	0
25	Sololá (Km 144)	0	0	0	0
26	Totonicapan (Km 178)	0.19	0.17	0	0.36
	Total				47.55

Fuente. Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y minas.

De acuerdo al procedimiento de análisis de varianza, se desea probar las hipótesis estadísticas:

Ho: la media de las mediciones son iguales $\mu_1 = \mu_2 \dots\dots\dots = \mu_k$

H1: Al menos dos de las medias no son iguales.

El procedimiento de basa en determinar si a un nivel de significancia de 0.05 la distribución F tabulada es menor que la distribución F calculada; de ser así los datos obtenidos representan valores confiables y la hipótesis Ho debe rechazarse.

A partir de los datos de la tabla VIII. Se obtiene:

$k = 26$ muestras

$n = 3$ réplicas

$N = k * n = 78$ pruebas totales

1. Suma de cuadrados

$$SST = \sum_{i=1, k} \sum_{j=1, n} y_{ij}^2 - T^2 / n$$

$$SST = 222.42$$

$$SSA = (\sum_{i=1, k} T^2) / n - T^2 / n$$

$$SSA = 216.57$$

$$SSE = SST - SSA$$

$$SSE = 5.85$$

2. Grados de libertad

$$\text{g.l. muestra} = k - 1 = 26 - 1 = 25$$

$$\text{g.l. error} = k(n - 1) = 26 * (3 - 1) = 52$$

$$\text{g.l. total} = nk - 1 = (3 * 26) - 1 = 77$$

3. Cuadrados medios

$$\text{CM muestra} = s^2_1 = SSA / k - 1$$

$$\text{CM muestra} = 8.66$$

$$\text{CM error} = s^2 = SEE / k(n - 1)$$

$$\text{CM error} = 0.1125$$

4. Distribución F de las muestras

$$F = s^2_1 / s^2 = 77.00$$

Tabla. IX Análisis de varianza Pb en muestras de agua

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Distribución F Calculada
Mezclas	216.57	25	8.66	77.00
Error	5.85	52	0.1125	
Total	222.42	77		

El valor de la distribución f tabulada para $\nu_1 = 25$ y $\nu_2 = 52$ es de 1.726, es un valor menor a la distribución f calculada por lo tanto se rechaza H_0 ; los valores obtenidos son confiables y no tienen la misma concentración media de Plomo.

Tabla X. Sumatoria de concentración de Cu en muestras de agua

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
1	El Progreso	3.64	2.24	3.02	8.90
2	Zacapa (La Fragua)	1.76	1.34	1.08	4.18
3	Izabal (Río Dulce)	0	0	0	0
4	Chiquimula (Puente San José)	0.72	1.11	1.56	3.39

Continuación

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
5	Quetzaltenango (Río Cantel)	2.97	3.84	4.35	11.16
6	Huehuetenango (Chiantla)	32.56	35.77	30.14	98.47
7	San Marcos (Aldea Santa Irene)	27.16	27.38	28.26	82.80
8	Huehuetenango (Río Selegua)	29.64	31.27	28.85	89.76
9	Escuintla (Río Achiguate)	4.09	3.98	5.02	13.09
10	Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)	1.31	0.97	0.99	3.27
11	Quiche (Río Sepelá)	0	0	0	0
12	Mazatenango (Km 121)	0	2.43	3.84	6.27
13	Jutiapa	3.73	2.57	2.85	9.15
14	Jalapa	3.56	3.14	3.16	9.86
15	Cobán	0	0	0	0
16	Salamá (San Gerónimo)	3.81	4.26	6.43	14.50
17	Escuintla (Puente Aceituno)	2.01	2.97	2.01	6.99

Continuación

Núm.	Departamento	Réplica 1 mg/l (ppm)	Réplica 2 mg/l (ppm)	Réplica 3 mg/l (ppm)	Sumatoria mg/l (ppm)
18	Retalhuleu (Puente el Niño)	0	0	0	0
19	Chiquimula (Km 120)	0	0	0	0
20	Suchitepequez (Finca San Agustín)	3.28	3.73	0	7.01
21	Santa Rosa (Puente Amapa)	0	0	0	0
22	Peten (Lago Peten Izta)	0	0	0	0
23	Chimaltenango (Los Aposentos)	1.56	1.84	2.66	6.06
24	Antigua Guatemala	0	0	0	0
25	Sololá (Km 144)	0	0	0	0
26	Totonicapan (Km 178)	3.08	1.70	0	4.78
	Total				379.64

Fuente. Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y minas.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el análisis de varianza de las concentraciones de Plomo en agua se obtuvo:

Tabla. XI Análisis de varianza Cu en muestras de agua

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Distribución F Calculada
Mezclas	6689.51	26	267.58	280.64
Error	49.58	54	0.9535	
Total	6739.10	77		

El valor de la distribución f tabulada para $\nu_1 = 26$ y $\nu_2 = 52$ es de 1.726, es un valor menor a la distribución f calculada por lo tanto se rechaza H_0 ; los valores obtenidos son confiables y no tienen la misma concentración media de Cobre.

No se realizó análisis de varianza para las concentraciones de Cadmio en las muestras de agua, ya que no se obtuvieron datos de la concentración de cadmio presente en las muestras analizadas, debido que las concentraciones de cadmio eran menores al límite de detección de la técnica utilizada.

E. IDENTIFICACIÓN DE MUESTREO

Tabla XII. Lugares de Muestreo

CODIGO	LUGAR
A002-99	El Progreso
A003-99	Zacapa (La Fragua)
A004-98	Izabal (Río Dulce)
A004-99	Chiquimula (Puente San José)
A005-98	Quetzaltenango (Río Cantel)
A005-99	Izabal (Los Amates)
A006-98	Huehuetenango (Chiantla)
A006-99	Quetzaltenango (Río Cantel)
A007-98	San Marcos (Aldea Santa Irene)
A007-99	Huehuetenango (Río Selegua)
A008-98	Escuintla (Río Achiguate)
A008-99	San Marcos (Aldea Santa Irene)
A009-98	Retalhuleu (Km 172 Puente Maricón)
A009-99	El Quiché (Río Sepelá)
A010-98	Mazatenango (Km 121)
A010-99	Jutiapa
A011-98	Petén (Santa Elena El Remate)
A011-99	Jalapa
A012-99	Cobán
A013-99	Salamá (San Geronimo)
A014-99	Escuintla (Puente Aceituno)
A015-99	Retalhuleu (Puente el Niño)
A016-98	Chiquimula (Km 120)
A016-99	Suchitepequez (Finca San Agustín)
A017-99	Santa Rosa (Puente Amapa)
A018-99	Petén Flores (Lago Peten Itza)
A019-99	Chimaltenango (Los Aposentos)
A020-99	Antigua
A021-99	Sololá (Km. 144)
A022-99	Totonicapan (Km 178)

Fuente. Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas

Figura 1 Amplitud de la curva – plomo

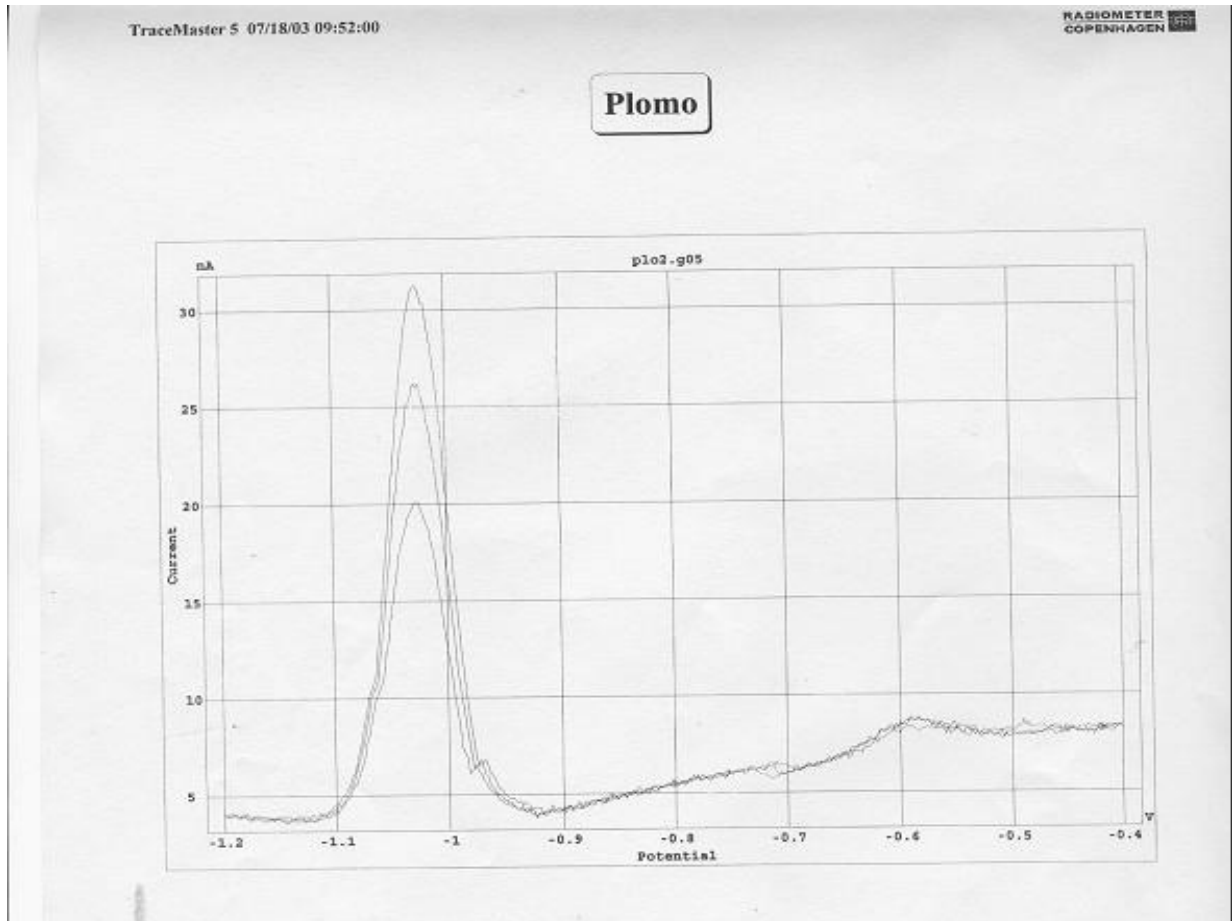


Figura 2 Amplitud de la curva – cobre

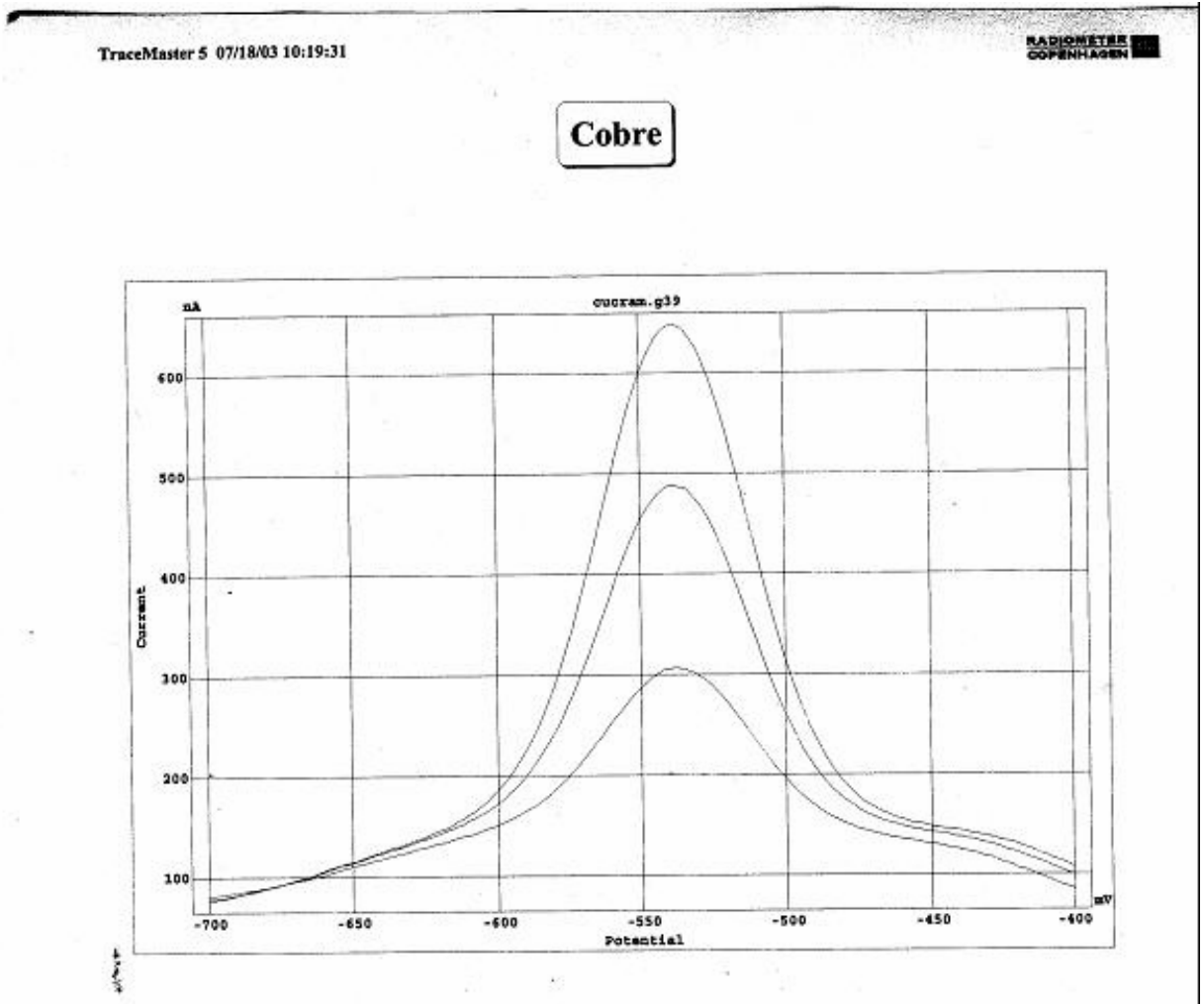


Figura 3 Polarografo Radiometer Copenhagen POL150



Figura 4 Equipo Polarografo Radiometer Copenhagen POL150



Figura 5. Mapa metalogénico de Guatemala

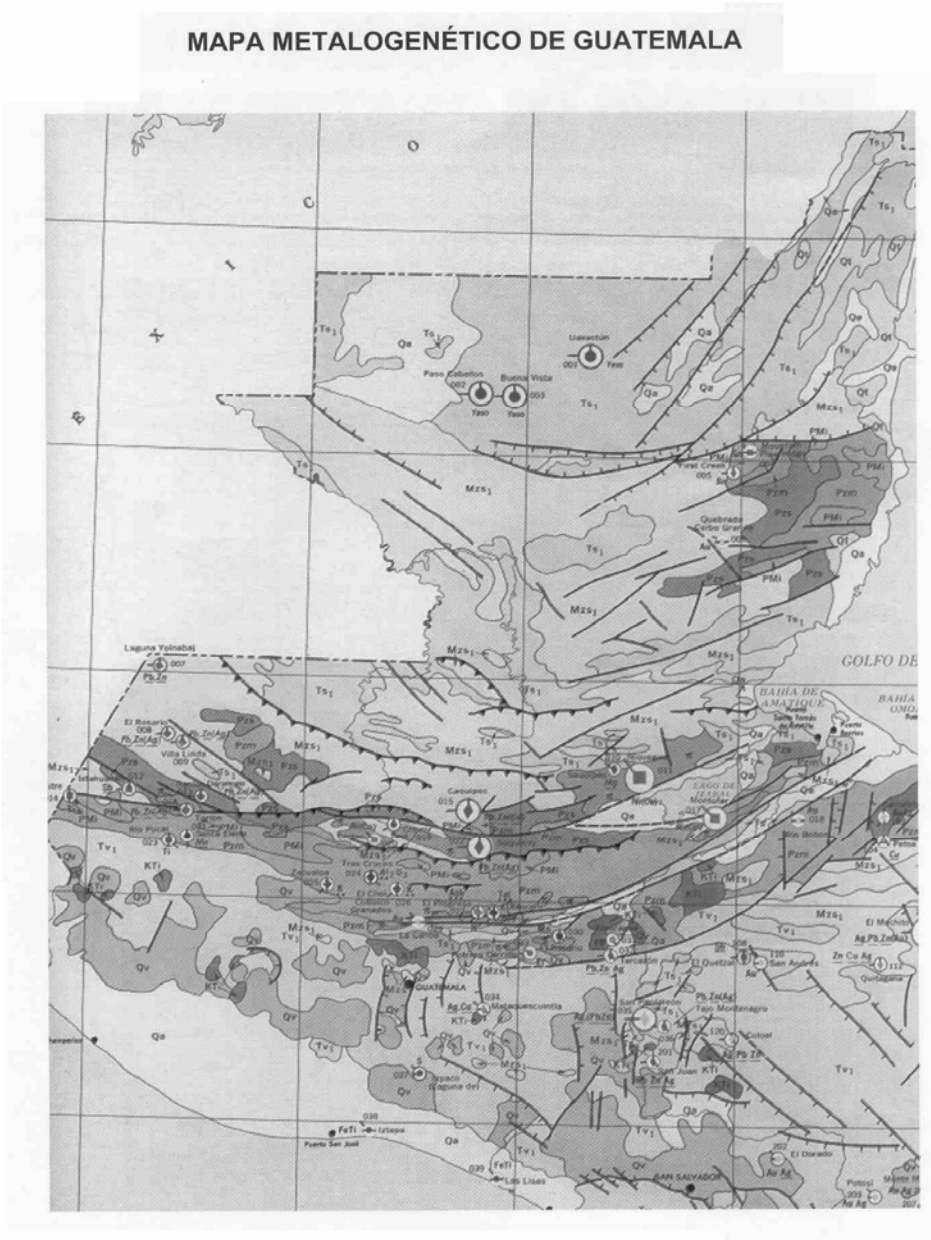


Figura 6. Simbología del mapa metalogénico

