

DETERMINACIÓN DE Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As EN AGUAS DEL RÍO RÍMAC POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X EN REFLEXIÓN TOTAL

Tiznado W. ⁽¹⁾ wiltiznado@hotmail.com; Olivera P. ⁽²⁾ polivera@ipen.gob.pe

(1) *Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, EP Química*

(2) *Departamento de Química – IPEN / Lima, Perú*

RESUMEN

Se han analizado muestras tomadas en trece estaciones a lo largo de la cuenca del río Rímac. Los muestreos se realizaron durante un período de un año (septiembre 1998 – agosto 1999), con una frecuencia de un muestreo por mes. Se ha utilizado la técnica de Análisis por Fluorescencia de Rayos-X en Reflexión Total para determinar los elementos Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As en su fase disuelta.

De los resultados obtenidos se observa: que la relación de la presencia de estaciones mineras con el nivel de concentración de metales, especialmente de Zn, Fe y As, está presente en concentraciones por encima de los niveles máximos permisibles en algunas de las estaciones muestreadas; además, el Ni y el Cr -que son elementos de importancia tóxica- se encuentran en concentraciones muy bajas. Por otro lado, ha quedado demostrado que el método de análisis empleado es útil como herramienta de monitoreo de la calidad de aguas superficiales debido a sus bajos límites de detección y a la rapidez con que se ejecutan los análisis.

1. INTRODUCCIÓN

El río Rímac es fuente de alimentación de la población de la Ciudad de Lima y desemboca en el mar introduciendo las sustancias tóxicas que va recogiendo a lo largo de su recorrido. Por esto, un inventario adecuado de la carga contaminante y un conocimiento del comportamiento durante su transporte es un prerequisite indispensable para controlar la contaminación.

El Ministerio de Salud a través de su dirección de Salud IV Lima Este, viene investigando la carga y el comportamiento de transporte de parámetros contaminantes en el río Rímac por cerca de tres años. La complejidad de esta labor requiere un trabajo interdisciplinario que

básicamente se puede resumir de la siguiente manera:

- Establecimiento de estaciones adecuadas de muestreo a lo largo de río y la elección de la frecuencia del muestreo.
- Procedimientos analíticos eficientes para la determinación de los parámetros contaminantes.
- Herramientas numéricas y estadísticas para evaluar los datos y que ayuden a tomar decisiones,

En este contexto la determinación de metales pesados a niveles de trazas es importante cuando se evalúa la calidad del agua de río. Los metales se encuentran distribuidos en cantidades variables entre la solución y las partículas suspendidas, la relación depende de la solubilidad de las especies y de las condiciones fisicoquímicas y biológicas en el río.

2. PARTE EXPERIMENTAL

MUESTREO

Esta etapa del trabajo se realizó conjuntamente con el personal del Ministerio de Salud, quien tiene a su cargo el monitoreo mensual de la calidad del agua del río Rímac.

ESTACIONES DE MUESTREO

Las estaciones de muestreo establecidas por el Ministerio de Salud han sido elegidas teniendo como referencia las estaciones del trabajo "Estudio de Contaminación y Preservación del río Rímac OSASA", desarrollado por la División de Preservación del Medio Ambiente del Ministerio de Salud en el año 1981, están estratégicamente ubicadas y cumplen con las recomendaciones básicas que brinda la Organización Mundial de la Salud (OMS.) y la guía de colección y almacenamiento de muestras de agua CETSAB, para la elección de estaciones de muestreo en la evaluación de la calidad de aguas superficiales.

Tabla 1. Estaciones de muestreo.

| N° | Punto de muestreo | Localidad | Distrito | Provincia | Dpto |
|----|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|------|
| 1 | Bocatoma laguna Ticticocha | Ticticocha | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 2 | Puente Anchi II | C.Central Km. 100,9 | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 3 | Puente Sn. Mateo | PP.JJ.Pite | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 4 | Puente Tamboraque II | Tamboraque | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 5 | Bocatoma Hidroeléctrica Pablo Bonner | Tamboraque | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 6 | Puente Tambo de Viso | Tambo de Viso | Sn. Mateo de Huanchor | Huachirí | Lima |
| 7 | Puente Surco | San Jerónimo de Surco | Sn. Jerónimo de Surco | Huachirí | Lima |
| 8 | Puente Ricardo Palma | Ricardo Palma | Ricardo Palma | Huachirí | Lima |
| 9 | Estacirológica Autisha | Autisha | Sn. Antonio de Chaclla | Huachirí | Lima |
| 10 | Puente Santa Eulalia | Sta. Eulalia | Sta. Eulalia | Huachirí | Lima |
| 11 | Alt. Centro de Salud Moyopampa | Chosica | Lurigancha | Lima | Lima |
| 12 | Puente Morón | Morón | Chaclacayo | Lima | Lima |
| 13 | 500m. antes del puente Huachipa | Huachipa | Lurigancha | Lima | Lima |

COLECTA Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRA

Las muestras se tomaron con recipientes de polietileno de boca ancha y vaciaron en frascos rotulados de polietileno debidamente limpios [5,6] y se transportaron en *coolers* con hielo [6] al laboratorio. Las muestras que presentaban turbidez fueron filtradas y todas acidificadas con HNO₃ suprapuro a pH <2 [5,6] y se almacenó en ausencia de luz a 4 °C de temperatura [5], hasta el día de su análisis.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Adición del estándar interno.

Se enrasó en una fiola de 10 ml muestra con 1 ppm de Ga como estándar interno agitando vigorosamente para su homogenización. Se depositó 10 µl de la muestra preparada sobre un reflector limpio, siliconado [8] y previamente evaluado y se seca bajo una lámpara de luz infrarroja.

Se coloca el reflector en la unidad de reflexión total y se irradia por 1000 s con un haz de

rayos X primarios proveniente del Tubo de Rayos X con ánodo de Mo, cuya energía de emisión es de 17.44 KeV, con 40 KV y 15 mA de corriente.

Los espectros son adquiridos en el sistema de espectrometría de Rayos X, constituido por un detector de Ge-planar con ventana de Berilio y su electrónica asociada y almacenados en una PC.

Los espectros son evaluados mediante el Quantitative X - Ray Analysis System (QXAS) Versión 3.5 Software proporcionado por el OIEA.

Con la intensidad relativa calculada se determina la concentración utilizando las curvas de calibración ya establecidas en [10].

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Paralelamente a las muestras de agua del río Rímac se analizó como muestra de control, un material de referencia, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2:

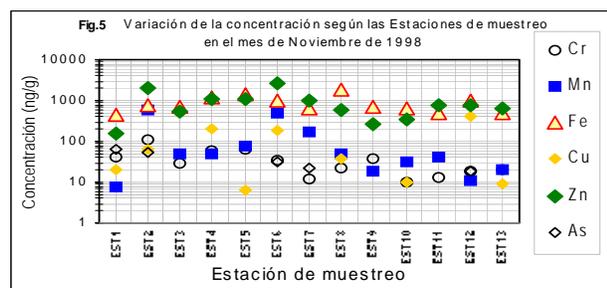
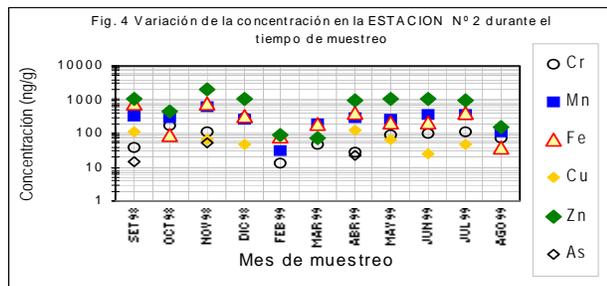
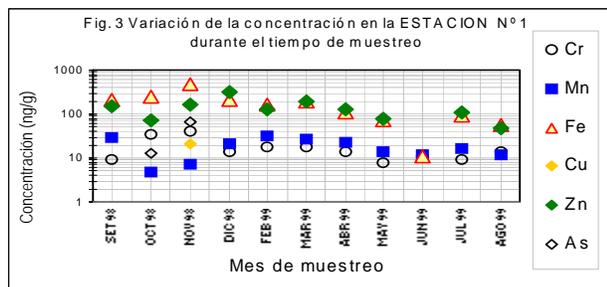


Tabla 2. Resultado del análisis cuantitativo de la muestra de referencia 1643D (NIST).

| ELEMENTO | Valor certificado(ng/g) | Concentración (ng/g)±σ | Concordancia % |
|-----------|-------------------------|------------------------|----------------|
| CROMO | 18.53 | 19.6±2.72 | |
| MANGANESO | 37.66 | 33.4±1.65 | |
| HIERRO | 91.2 | 105.0±8.16 | |
| COBALTO | 25 | 16.0±1.08 | |
| NIQUEL | 60 | 69.8±2.25 | |
| COBRE | 24.3 | 24.3±3.70 | |
| CINC | 72.5 | 103.2±4.06 | |
| ARSENICO | 56.02 | 52.2±3.96 | |

Se utilizó el Ga como estándar interno porque es un elemento que está ausente en agua y sensible a la Fluorescencia de Rayos X

Las muestras fueron medidas el mismo día en que se prepararon, para evitar errores por la sustitución de los analitos debido al intercambio iónico en las paredes del vidrio en los matraces graduados [7].

Los resultados de las muestras de referencia se midieron por triplicado obteniéndose

buenos resultados para la muestra certificada de la NIST, el único elemento que difiere en más del 25% del valor certificado es el Zn, lo cual puede deberse a contaminación incluida en la etapa de preparación de muestra o a contaminación de la muestra certificada.

En la estación 1 se observa un agrupamiento entre el Zn y el Fe, los cuales se encuentran en mayor concentración con respecto a los demás elementos a pesar de ser ésta una laguna (considerada por algunos autores como el inicio del río Rímac); está cerca a algunos centros mineros y teniendo en cuenta que estos explotan básicamente minerales de Zn y Fe, la alta presencia de estos elementos con respecto a los demás podría atribuirse a efectos de contaminación. Por otro lado, no se debe descartar un proceso natural de la inclusión de estos elementos ya que las rocas y suelos de esta zona son ricos en estos elementos. Desde la estación 2 hasta la 6 se observa un aumento del Mn y un ligero agrupamiento con el Fe y el Zn, el Mn es un elemento relativamente abundante que se encuentra presente en muchos minerales junto con el Fe. En las demás estaciones prevalecen los elementos Fe y Zn, mientras que el Mn tiende a disminuir. Se observa una ligera tendencia a agruparse del Mn con el As en las estaciones 10, 11, 12 y 13, lo cual puede darse por diversas causas. No se observa desplazamientos grupales de todos los elementos en función del tiempo.

En casi todos los meses el Fe, el Zn y el Mn se incrementan en la estación 2 con respecto a la estación 1, manteniéndose las concentraciones hasta la estación 5, estas estaciones se encuentran muy próximas a estaciones mineras y a depósitos de relaves. Entre los diferentes meses de muestreo el Zn y el Fe tienden a disminuir a partir de las estaciones 6 y 7, lo cual se explica básicamente porque la estación de muestreo 6 está menos rodeada de establecimientos mineros que las anteriores estaciones, y la estación de muestreo 7 está relativamente libre de influencia minera. Por otro lado como ya se explicó anteriormente la estación 1 es la laguna Ticticocha, la cual es considerada en este trabajo como el inicio del río Rímac y punto de referencia para evaluar el comportamiento de las demás estaciones con respecto a los parámetros estudiados.

No se observan variaciones violentas en cuanto al desplazamiento grupal de los elementos en función de las estaciones.

4. CONCLUSIONES

Los resultados analíticos obtenidos para la muestra de referencia 1643d (NIST), muestran discrepancias de hasta el 5 % para todos los elementos, lo cual demuestra la exactitud de la técnica aún cuando estos elementos se encuentran en concentraciones muy cercanas a los límites de detección.

Los resultados analíticos obtenidos para las muestras tomadas del río Rímac no presentan niveles alarmantes de concentración, siendo los elementos de mayor concentración el Fe y el Zn, los cuales no son considerados potencialmente tóxicos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). El As está presente en algunas estaciones en concentraciones altas lo cual es motivo de preocupación debido a la alta toxicidad de este elemento.

A partir de los resultados, se puede concluir que se da un ligero comportamiento de dependencia de la concentración de metales pesados en función de las zonas mineras. Por otro lado las concentraciones altas del Fe y el Zn encontradas en estaciones ubicadas lejos de centros y establecimientos mineros podrían estar sujetas a una serie de factores que no se han determinado en este trabajo como el desplazamiento de los sedimentos por las corrientes del río, características del suelo por donde éste circula, etc.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Zumarán Calderón, C. (1986, abril). "Diagnóstico Nacional de la Calidad del Agua". Primer Encuentro Nacional de Entidades vinculadas a la Conservación y Protección del Medio Ambiente.
- [2]. Ministerio de Salud – División de Preservación del Medio Ambiente (1981). "Estudio de Contaminación y Preservación del río Rímac".
- [3]. Ministerio de Salud. (1986). "Reglamento de Títulos I, II, y III de la Ley General de Aguas en las funciones que concierne al Ministerio de Salud y D. S. N° 261-69 – AP y su modificación según D. S. 007-83".
- [4]. Prange, Andreas (1989). "Total Reflection X-ray Spectrometry: Method and Applications". *Spectrochimica Acta*, Vol. 44B, No5, pp. 437-452.
- [5]. IAEA-TECDOC-950. (1997, junio). "Sampling, storage and sample preparation procedures for X ray Fluorescence Analysis of Environmental Materials".
- [6]. APHA. (1985). "Standar methods for the examination of Water and Wastewater". 16 ed., New York.
- [7]. Harris, Daniel C. (1991). "Análisis Químico Cuantitativo". Tercera Edición.
- [8]. Aiginger, Hannes. (1991). "Historical Development and Principles of Total Reflection X – Ray Fluorescence Analysis (TXRF)". *Spectrochimica Acta*, Vol. 46B N°10, pp. 1313-1321.
- [9]. Olivera de Lescano, P. (1994). "Guía de Laboratorio: Análisis por Fluorescencia de rayos X". Instituto Peruano de Energía Nuclear. Lima, Perú.
- [10]. Olivera de L. Paula, Tiznado V. William. (2000). "Determinación Directa de Elementos en muestras de agua natural por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total".