

## GRUPO GERH UTP

ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS (Pb, Cd, Ni y Hg) EN  
AGUA, SEDIMENTOS Y BIOACUMULACIÓN EN LA ESPECIE **RHANDIA**  
**WAGNE** (*BARBUDO*) DEL RÍO CAUCA EN EL MUNICIPIO DE LA VIRGINIA.

NATALIA GRANADA GRISALES  
DANIEL FELIPE ESCOBAR LÓPEZ

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA  
PEREIRA  
2012

**GRUPO GERH UTP**

ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS (Pb, Cd, Ni y Hg) EN  
AGUA, SEDIMENTOS Y BIOACUMULACIÓN EN LA ESPECIE **RHANDIA**  
**WAGNE** (*BARBUDO*) DEL RÍO CAUCA EN EL MUNICIPIO DE LA VIRGINIA.

NATALIA GRANADA GRISALES  
DANIEL FELIPE ESCOBAR LÓPEZ

Trabajo de grado para optar al título de químico industrial

Director  
JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ  
Químico MSc

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍA  
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA  
PEREIRA  
2012

**GRUPO GERH UTP**

**NOTA DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO**

**ANÁLISIS Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS (Pb, Cd, Ni y Hg))  
EN AGUA, SEDIMENTOS Y BIOACUMULACIÓN EN LA ESPECIE *RHANDIA  
WAGNE (BARBUDO)* DEL RÍO CAUCA EN EL MUNICIPIO DE LA VIRGINIA.**

**Presentado por:**

**NATALIA GRANADA GRISALES  
DANIEL FELIPE ESCOBAR LÓPEZ**

**El suscrito director y jurados del presente trabajo de grado, una vez revisada  
la versión escrita y presenciado la sustentación oral, decidimos otorgar la  
nota de:**

**Con la connotación:**

Para la constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy \_\_\_\_ de \_\_\_\_, de \_\_\_\_\_.

Director: \_\_\_\_\_

**Nombre: JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ**

Jurado: \_\_\_\_\_

**Nombre: ARIEL FELIPE ARCILA ZAMBRANO.**

## **GRUPO GERH UTP**

### **DEDICATORIA**

A Dios, por darnos la sabiduría y la constancia necesaria para sacar este proyecto adelante,

A nuestros padres y hermanas por darnos siempre su apoyo incondicional y constante compañía,

A nuestros amigos y compañeros por amenizar nuestras largas y arduas jornadas de estudio,

A nuestros profesores por brindarnos su sabiduría y conocimientos para nuestra formación profesional,

A la Universidad Tecnológica de Pereira por el apoyo económico y técnico que se necesitó en este trabajo.

# GRUPO GERH UTP

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
RESUMEN	
ANTECEDENTES.....	1
1.1 Surgimiento del problema .....	1
1.2 Formulación del problema.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.3.1 Objetivo general.....	2
1.3.2 Objetivos específicos .....	2
1.4 Justificación .....	4
2. MARCO TEÓRICO .....	7
2.1 CUENCA DEL RÍO CAUCA.....	7
2.1.1 Aspectos generales .....	7
2.1.2 Aspectos demográficos y económicos .....	8
2.2 Metales pesados.....	9
2.2.1 Descripción general de los metales pesados.....	9
2.3 Formas químicas de los metales pesados (Ni, Cd, Pb y Hg) .....	10
2.3.1 Plomo.....	10
2.3.2 Mercurio.....	11
2.3.3 Cadmio.....	12
2.3.4 Níquel.....	12
2.4 DAÑOS EN EL ECOSISTEMA .....	12
2.4.1 Daños en el medio ambiente. ....	14
2.4.2 Daños sobre la salud humana. ....	14
2.5 TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS. ....	16
2.5.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA) .....	16
2.5.2 Espectroscopia de absorción atómica por generador de hidruros. ....	17
2.5.3 Espectrometría de absorción atómica por llama. ....	18

## GRUPO GERH UTP

2.5.4 Espectrometría de absorción atómica por horno de grafito .....	20
2.6 NORMATIVIDAD EXISTENTE SOBRE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMITIDOS DE METALES PESADOS EN AGUA Y PECES. ....	22
2.7. CONCEPTOS DE ESTADÍSTICA PARA CRITERIOS DE CALIDAD. ....	25
2.7.1 Linealidad .....	25
2.7.2 Límite de detección (LD) .....	25
2.7.3 Límite de cuantificación (LQ) .....	25
2.7.4 Sensibilidad .....	26
2.7.5 Precisión .....	26
2.7.6 Exactitud .....	26
2.7.7 Análisis de Varianza de un Factor .....	26
3. MATERIALES Y METODOLOGÍAS.....	27
3.1 Materiales .....	27
3.1.1 Reactivos .....	27
3.1.2 Equipos .....	27
3.1.3 Material de vidrio (tipo A) .....	28
3.1.4 Otros materiales.....	28
3.2 MUESTREO, PRESERVACIÓN Y TRATAMIENTO PREVIO DE LAS MUESTRAS. ....	28
3.2.1 Muestras de agua .....	29
3.2.2 Muestras de sedimentos.....	29
3.2.3 Muestras de peces.....	30
3.3.1 Medición de las propiedades físicas del agua. ....	31
3.3.2 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en el agua.....	31
3.3.3 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en el sedimento ....	32
3.3.4 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en material biológico .....	33
3.3.5 Método de extracción por digestión ácida de Hg en agua .....	35
3.3.6 Método de extracción por digestión ácida de Hg en sedimentos.....	36
3.3.7 Método de extracción por digestión ácida de Hg en material biológico .....	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	37
4.1 Propiedades Físicas.....	37

## GRUPO GERH UTP

4.2 Curvas de calibración .....	38
4.3 Límite de cuantificación. ....	39
4.4 Elección del método de extracción. ....	40
4.5. Selección de la técnica de cuantificación de los analitos (Cd, Pb y Ni) .....	41
4.6 Resultados y análisis de resultados de las muestras analizadas .....	44
4.6.1 Resultados y análisis de resultados para el agua (Cd, Pb, Ni y Hg) .....	44
4.6.2 Resultados y análisis de resultados para el Pez (Cd, Pb, Ni y Hg) .....	47
4.6.3 Resultados y análisis de resultados para el sedimento (Cd, Pb, Ni y Hg) ...	51
5. CONCLUSIONES .....	54
6. RECOMENDACIONES .....	56
7. BIBLIOGRAFIA .....	57
8. ANEXOS .....	61
8.1 ANEXO A .....	61
8.2 ANEXO B .....	62
8.3 ANEXO C .....	63
8.4 ANEXO D .....	63
8.5 ANEXO E .....	64
8.6 ANEXO F .....	66

## GRUPO GERH UTP

### ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Normatividad internacional del contenido de metales pesados en aguas para el consumo humano (mg/L) .....	23
Tabla 2: Normatividad nacional del contenido de metales pesados en aguas para el consumo humano (mg/L) .....	24
Tabla 3: Normatividad internacional del contenido de metales pesados en peces (mg/kg).....	24
Tabla 4: Condiciones instrumentales para la determinación de plomo, por absorción atómica por llama. ....	34
Tabla 5: Condiciones instrumentales para la determinación de mercurio, por absorción atómica por generador de hidruros. ....	35
Tabla 6: Valor promedio de la temperatura del agua analizada del río Cauca. ....	37
Tabla 7: Valor promedio el pH del agua analizada del río Cauca. ....	37
Tabla 8: Valor promedio de la turbiedad del agua analizada del río Cauca. ....	38
Tabla 9: valores de $R^2$ y ecuación para Ni y Pb .....	39
Tabla 10: Límites de cuantificación para Cd, Pb, Ni y Hg por absorción atómica de llama en (mg/L). ....	40
Tabla 11: Límites de cuantificación para Cd, Pb y Hg en (mg/L) hallados por [21,22]. ....	40
Tabla 12: Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el plomo (Pb) .....	41
Tabla 13: Comparación entre las técnicas de absorción atómica por llama y absorción atómica por horno de grafito para el plomo (Pb). ....	42
Tabla 14: Resultados de la estadística descriptiva para plomo (Pb) .....	43
Tabla 15: Datos estadísticos reportados por [21]. ....	43
Tabla 16: Contenido promedio de plomo (Pb) en el agua analizada. ....	43
Tabla 17: Contenido promedio de plomo (Pb) en las matrices del pez analizado .	44
Tabla 18: Contenido promedio de mercurio (Hg) en el agua. ....	45
Tabla 19: Contenido promedio de plomo (Pb) en las matrices del pez analizado	47

## GRUPO GERH UTP

Tabla 20: Contenido promedio de mercurio (Hg) en el pez. ....	47
Tabla 21: Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el cadmio (Cd). ....	62
Tabla 22: Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el níquel (Ni) ....	62
Tabla 23: Comparación entre las técnicas de absorción atómica por llama y absorción atómica por horno de grafito para el níquel (Ni). ....	63
Tabla 24: Resultados de la estadística descriptiva para cadmio (Cd).....	63
Tabla 25: Resultados de la estadística descriptiva para el níquel (Ni). ....	64
Tabla 26: Contenido promedio de cadmio (Cd) en el agua analizada ....	64
Tabla 27: Contenido promedio de níquel (Ni) en el agua analizada ....	65
Tabla 28: Contenido promedio de níquel (Ni) en el pez analizado. ....	65
Tabla 29: Condiciones instrumentales para la determinación de cadmio, por absorción atómica por llama. ....	66
Tabla 30: Condiciones instrumentales para la determinación de níquel, por absorción atómica por llama. ....	66

## GRUPO GERH UTP

### ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Estado actual del río Cauca	
Figura 2: Actividad más común en el río Cauca, sector la Virginia	
Figura 3: Mapa de la zona de muestreo .....	8
Figura 4: Fuentes de plomo en el ambiente.....	13
Figura 5: Esquema del nebulizador .....	19
Figura 6: Mezcla de combustible, muestra y oxidante antes de la combustión .....	19
Figura 7: Esquema de la llama del espectrómetro de absorción atómica.....	20
Figura 8: Almacenamiento de las muestras de aguas empleadas en el estudio ...	29
Figura 9:a) Draga empleada para la recolección de las muestras de sedimentos.	
b) empaque de las muestras de sedimentos .....	30
Figura 10: Extracción de las matrices del pez empleadas en el estudio.....	31
Figura 11: Digestión ácida y posterior filtración de las muestras de agua analizadas.....	32
Figura 12: Digestión ácida de las muestras de sedimento analizadas .....	33
Figura 13: Digestión ácida de las muestras del pez analizadas .....	33
Figura 14: Equipo de absorción atómica (Ref: Shimadzu AA 7000) empleado en el análisis de las muestras estudiadas .....	34
Figura 15: Curva de calibración para el cadmio (Cd) .....	38
Figura 16: Curva de calibración para el mercurio (Hg) .....	39
Figura 17: Curva de calibración del Ni .....	61
Figura 18: Curva de calibración para el Plomo .....	61

### RESUMEN

A lo largo y ancho de la cuenca del río Cauca, se han llevado a cabo un sin número de actividades industriales (minería, industria de alimentos, de fertilizantes, entre otras) que han contribuido con el crecimiento y desarrollo de las regiones que éste recorre. Dichas actividades han generado un impacto ambiental negativo a lo largo del río Cauca: deforestación, destrucción de hábitats naturales y contaminación de sus aguas son algunos de los problemas que se pueden observar a simple vista (**figura 1**), los cuales a su vez han tenido influencia directa sobre la economía y salud de los grupos poblacionales que habitan en sus laderas, las cuales viven de actividades laborales tales como la pesca y la extracción de arena (**figura 2**), y que a su vez también generan un impacto sobre el río.



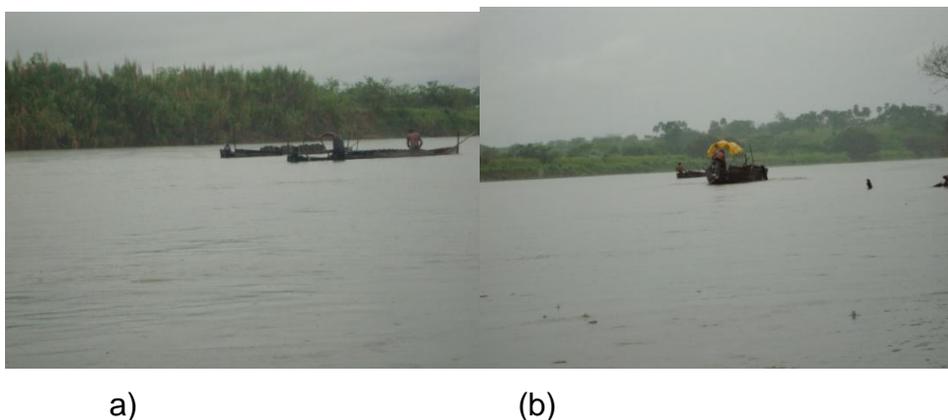
a)

b)

c)

**Figura 1:** Estado actual del río Cauca (*Fuente: los autores*)

## GRUPO GERH UTP



**Figura 2:** Actividad más común en el río Cauca, sector la Virginia  
(Fuente: los autores)

Por lo anteriormente descrito, se hace necesario y es de gran importancia el estudio de las sustancias químicas implicadas en los procesos industriales llevados a cabo en las laderas del río Cauca.

En el presente trabajo se evaluó la presencia de metales pesados (Cd, Ni, Pb, Hg), en el agua y sedimento del río Cauca sector la Virginia y su tributario el río Risaralda, a su vez la presencia de estos (Cd, Ni, Pb, Hg) en los peces de la especie *Rhandia wagne*, (Barbudo). Para tal fin se realizaron 4 muestreos durante tres meses. La extracción de los analitos se llevó a cabo siguiendo dos metodologías: mediante una digestión ácida y la otra por calcinación de las muestras, teniendo mejores resultados por medio de la digestión ácida; a su vez, la cuantificación de los analitos se realizó empleando dos metodologías de análisis diferentes: por absorción atómica de llama y de horno de grafito, encontrando que la metodología analítica que ofrecía los mejores resultados fue absorción atómica por llama. La extracción del mercurio se realizó por medio de una digestión ácida en frío, reduciendo toda la materia orgánica con permanganato de potasio y ácido sulfúrico y para la cuantificación de éste, se empleó la técnica de absorción atómica por generador de hidruros.

Dentro de los resultados obtenidos, no se detectó presencia de cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb) en el agua; en las diferentes muestras analizadas en el

## GRUPO GERH UTP

pez, la concentración hallada de cadmio (Cd) fue de: músculo 0.18 mg/Kg, branquias 0.45 mg/Kg y en el hígado 0.75 mg/Kg. En el sedimento hubo presencia de los tres metales antes mencionados (Cd, Ni, y Pb), siendo la concentración de níquel (Ni) 41.87 mg/Kg. Con los resultados obtenidos en la investigación se hace una comparación de la concentración de los metales en estudio frente normas nacionales e internacionales encontrando que el cadmio en el pez en el músculo 0.18 mg/Kg, branquias 0.45 mg/Kg y en el hígado 0.75 mg/Kg supera lo establecido por el ministerio del medio ambiente en 0.41 mg/Kg. También se realizó una comparación con estudios similares realizados a nivel nacional, y por último se dan algunas recomendaciones para llevar a cabo monitoreos a futuro a la cuenca en estudio.

## GRUPO GERH UTP

### 1. ANTECEDENTES

#### 1.1 Surgimiento del problema.

La industrialización ha venido acompañada de la generación de nuevas empresas en los últimos años a lo largo del río Cauca, desde su nacimiento hasta su desembocadura, trayendo consigo desechos y residuos generados en procesos productivos, tales como minería, industria de fertilizantes, curtidos, entre otros, y prestación de servicios, los cuales han sido la fuente de contaminación hídrica más importante, más aún en empresas cuya localización es en los alrededores de fuentes de agua tales como el río Cauca y sus afluentes, dentro de los cuales uno de los problemas más conocidos es el vertimiento de residuos tóxicos con metales pesados, residuos radioactivos, corrosivos y a muy altas temperaturas.

Es así como se presenta un problema ambiental serio y por tal razón se debe plantear un estudio detallado y un análisis práctico para identificar el impacto que tienen los residuos industriales, específicamente los metales pesados, en las fuentes hídricas ya sea en su ecosistema y/o en las personas que consumen los peces obtenidos del río Cauca que cruza por el municipio de la Virginia, departamento de Risaralda.

Debido a que no existen estudios técnicos realizados en la región, que justifiquen la presencia o ausencia de estos contaminantes, el grupo de estudio del recurso hídrico (GERH), de la Universidad Tecnológica de Pereira, se ha planteado la verificación de estos contaminantes sobre el agua, los sedimentos y la especie *Rhandia wagne*, (*Barbudo*) del río Cauca en el municipio de la Virginia, con el fin de verificar el decreto 3930 de 2010 para el agua y la norma técnica colombiana NTC 1443 de 2009 para peces. En este contexto se plantea la siguiente pregunta:

## GRUPO GERH UTP

### 1.2. Formulación del problema.

¿Habrá presencia de metales pesados (Ni, Cd, Pb y Hg) en el agua y sedimento del río Cauca y además se presentará bioacumulación de los mismos por parte de la especie *Rhandia wagne* (Barbudo) sector la Virginia?

Para dar una respuesta parcial a éste problema, la investigación está guiada por los siguientes objetivos:

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1. Objetivo General

Analizar y cuantificar la presencia de metales pesados (Pb, Cd, Ni y Hg) en el agua, sedimentos y su bioacumulación en la especie *Rhandia wagne*, (*Barbudo*) del río Cauca en el municipio de la Virginia.

#### 1.3.2. Objetivos Específicos

- Estudiar el contenido de metales pesados (Pb, Cd, Ni, Hg) en muestras de hígado, riñón y branquias de la especie *Rhandia wagne*, (*Barbudo*).
- Determinar la cantidad de metales pesados (Pb, Cd, Ni, Hg) presentes en el agua y sedimentos del río Cauca sector la Virginia.
- Contrastar la concentración de metales pesados en el agua, sedimentos y en la especie *Rhandia wagne* del río Cauca contra los parámetros establecidos por los organismos de control ambiental (decreto 3930 de 2010 para el agua y norma técnica colombiana NTC 1443 de 2009 para peces).

## GRUPO GERH UTP

- Comparar dos metodologías para el análisis de metales pesados (Cd, Pb, y Ni), en el agua, sedimentos y en la especie *Rhandia wagne*, (*Barbudo*): mediante absorción atómica de llama y por horno de grafito, y también dos métodos de extracción de metales pesados en los peces, en los sedimentos y en el agua del río Cauca: por calcinación y digestión ácida.
- Realizar análisis de los datos obtenidos, empleando la estadística descriptiva y el análisis de varianza de un factor (ANOVA) determinando comparativamente cuales son las mejores metodologías analíticas a utilizar.

## GRUPO GERH UTP

### 1.4. JUSTIFICACIÓN

Los desechos industriales, la estructura geoquímica y la minería de metales, refinado de minerales, industria de fertilizantes, curtidos, pilas, industria de papel, pesticidas, etc., crean una fuente potencial de contaminación por metales pesados en el medio acuático. Los peces hacen parte de la dieta humana y no es sorprendente que se hayan llevado a cabo numerosos estudios sobre la bioacumulación de metales en diferentes especies de peces, en diferentes partes del mundo [1].

Metales como el hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn) y manganeso (Mn), son metales esenciales, ya que desempeñan un papel importante en la biología de los sistemas, mientras que el mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb), son metales no esenciales, puesto que son tóxicos incluso en trazas pequeñas. Los metales esenciales también pueden producir efectos tóxicos cuando la ingesta de estos es excesivamente elevada [1]. La presencia en los recursos hídricos de metales pesados y sustancias orgánicas complejas, entre otras, han sido responsables de innumerables situaciones de impacto sobre el ecosistema acuático y la salud pública en general [2].

Varios organismos reguladores (*Environmental Protection Agency (EPA)*, *Food and Drug Administration (FDA)* y Ministerio del Medio Ambiente de Colombia) se han fijado el límite máximo previsto para la aprobación de metales pesados tóxicos en los sistemas acuáticos. Sin embargo, los metales pesados se añaden a la corriente de agua a una concentración mucho más alta que los límites prescritos por las actividades industriales, lo que conduce a los peligros de salud y la degradación del medio ambiente [2].

Internacionalmente existen dos entidades que se han encargado de investigar sobre las concentraciones nocivas para el ser humano. Éstas son la *Environmental Protection Agency (EPA)*, que define la dosis o nivel de exposición

## GRUPO GERH UTP

que no causa efectos adversos en la salud, y la *Food and Drug Administration* (FDA), que define el nivel de ingestión diaria aceptable, estas dos agencias hacen referencia a los estados unidos de norte América.

En Colombia, el Decreto 3930 de 2010 fija los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso para consumo humano, doméstico, recreativo y para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, estableciendo los valores máximos permisibles para los diferentes metales pesados.

En cuanto a la contaminación por mercurio, el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC a través de la Norma 1443 regula las características para consumo humano de pescado fresco, refrigerado, congelado y supercongelado establece como máximo valor permisible 0,5 µg/g de mercurio. Por su parte, para metilmercurio la normatividad en el país es nula [3].

La contaminación de peces por metales pesados en Colombia fue estudiada sobre todo en la cuenca del río Magdalena y sus afluentes, especialmente en la región de la Mojana, en las ciénagas del sur del departamento de Bolívar y en áreas del Magdalena medio, donde se han determinado los niveles de contaminación por mercurio [3, 4].

Respecto al contenido de otros metales pesados en peces, los estudios son mínimos, como el realizado por Ruiz *et al.* (1996), en el cual se evaluó el riesgo de la contaminación por cadmio, cobre, plomo y zinc en la zona cercana al puerto de Honda en el río Magdalena para la población humana que consume las especies *Pimelodusclarias* (nicuro) y *Prochilodusmagdalenae* (bocachico) [3]. Además se evaluó el impacto ambiental por contaminación con níquel (Ni), mercurio (Hg) y cadmio (Cd), en la cuenca del río San Jorge, en el departamento de Córdoba [4].

A nivel regional la entidad encargada de vigilar y controlar el vertimiento de metales pesados es la corporación autónoma regional de Risaralda (CARDER).

## GRUPO GERH UTP

Hasta el momento no se tiene conocimiento de que se hayan realizado estudios de este tipo en la región (búsqueda realizada en bases de datos como *Science Direct*, y buscadores científicos como *Scopus*, entre otras, formulando la búsqueda en español como “metales pesados en el río Cauca” y en inglés como “heavy metals in colombian river”; sin embargo se encuentra información de este tipo de estudios sobre todo en Europa, Asia y en países de América como México entrando con “heavy metals in rivers”), por lo que se hace necesario, implementar una metodología adecuada, que permita determinar y cuantificar la presencia de metales pesados (Cd, Pb, Ni) en las aguas y sedimentos del río Cauca en el municipio de la Virginia y su bioacumulación en la especie *Rhandia wagne*, (*Barbudo*) como especie representativa.

### **2. MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 CUENCA DEL RÍO CAUCA**

##### **2.1.1 Aspectos generales**

El río Cauca nace cerca del páramo de Sotar y desemboca en el Brazo de Loba, en el río Magdalena, en el departamento de Bolívar. Tiene una longitud de 1204 km y un área de drenaje de 59074 km<sup>2</sup> que representa el 5 % del total del territorio nacional. En ella tienen asiento 183 municipios, pertenecientes a los departamentos de Cauca, Valle del Cauca, Quindío, Risaralda, Caldas, Antioquia, Córdoba, Sucre y Bolívar; se encuentran dos de las ciudades más pobladas del país, Santiago de Cali y Medellín; tres de las consideradas intermedias, Armenia, Pereira y Manizales, y diez que superan los 100.000 habitantes (Magangué, Bello, Envigado, Itagi, Dosquebradas, Cartago, Tuluá, Buga, Palmira y Popayán).

Se estima que la población asentada en su área de influencia es el 25 % del total del país. En su cuenca se encuentra localizada la industria azucarera colombiana, buena parte de la zona cafetera, las zonas de desarrollo minero y agropecuario de Antioquia y el Bajo Cauca; un sector importante de la industria manufacturera del país y un alto porcentaje de la capacidad instalada en generación de energía eléctrica de la nación. Por su gran extensión y variada topografía en la cuenca del río Cauca se presentan diferentes pisos térmicos desde la zona de páramos hasta las llanuras cálidas.

En el recorrido del río Cauca a lo largo del país se identifican claramente cuatro zonas: Alto Cauca, Valle Alto, Cann del Cauca o Cauca Medio y Bajo Cauca [5].

### **2.1.2 Aspectos demográficos y económicos**

La cuenca hidrográfica del río Cauca ocupa a nivel nacional un lugar estratégico y excepcional por sus condiciones geográficas, topográficas, climáticas y de infraestructura privilegiadas para la ubicación de núcleos poblacionales y centros de desarrollo industrial, agropecuario y minero. Su paso por el valle alto es de gran relevancia para la economía regional, donde sus aguas son aprovechadas para riego, abastecimiento para consumo humano, industria, generación hidroeléctrica y recreación. Sin embargo, además de sus múltiples beneficios el río también es empleado como receptor de aguas residuales generados en los centros poblados, en el sector industrial y en las actividades agropecuarias, las cuales han afectado su calidad, limitando su aprovechamiento y deteriorado sus condiciones ecológicas.

Una actividad importante ligada al desarrollo de la región es la extracción de materiales de fondo, arenas, y gravas del río Cauca y sus tributarios, para ser usados en la construcción de viviendas, vías e infraestructura [5].

En la **figura 3** se muestra el mapa del lugar donde se llevó a cabo el muestreo.



**Figura 3:** Mapa de la zona de muestreo. (Fuente: Google Earth 2011)

### 2.2 Metales pesados

#### 2.2.1 Descripción general de los metales pesados

El agua de los lagos, ríos y mares contienen pequeñas concentraciones naturales de metales pesados que son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos y no resultan perjudiciales para el ecosistema. El problema surge cuando un aumento de la concentración natural de estos elementos, los convierte en sustancias tóxicas para los organismos y su acumulación en la cadena trófica puede volverlos también tóxicos para el hombre.

Se denominan metales pesados, aquellos que tienen una densidad superior a  $5.0\text{g/cm}^3$ . Una gran cantidad de elementos pertenecen a esta categoría, tales como el arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), vanadio (V) y zinc (Zn), de importancia en el contexto ambiental. Otros metales pesados raramente se presentan en concentraciones suficientemente altas como para causar efectos dañinos [6].

Un gran número de elementos metálicos son también llamados metales traza, ya que su abundancia natural en la corteza terrestre es menor de 0.1% (1000 mg/Kg). En relación a la contaminación ambiental, estos metales traza son más importantes que los que abundan naturalmente. Los metales traza se encuentran en bajas concentraciones en los organismos vivos y algunos son esenciales para la vida (Na, Ca, K, Fe, Mn, Mg, Mo, Ni, Cu, Co y Zn). Sin embargo, los metales esenciales pueden convertirse también en metales tóxicos, si su concentración sobrepasa la óptima para el organismo [6].

Los metales pesados son unos de los contaminantes más peligrosos del medio ambiente. Esto se explica primero, porque no presentan ningún tipo de degradación biológica o química, como se presenta en el caso de la contaminación por compuestos orgánicos; por otro lado, los metales pesados

## GRUPO GERH UTP

pueden ser bioacumulados de diversas formas (inorgánica o como compuestos orgánicos) y permanecer en los organismos por largos periodos.

Los metales pesados como el cobre (Cu), el plomo (Pb), el mercurio (Hg), etc., se caracterizan por su alta conductividad eléctrica, por tener una densidad mayor a  $6.0 \text{ g/ cm}^3$  y a medida que se desplazan hacia los metales preciosos (oro, mercurio y plata) sus óxidos metálicos se hacen más estables que los hidróxidos correspondientes; además forman complejos con diferentes iones y moléculas [7].

Algunos metales pesados están entre los más dañinos contaminantes elementales y son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos. Los metales pesados incluyen a metales esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. La mayoría de ellos tienen una marcada afinidad por el azufre evitando la acción de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico de las proteínas ( $-\text{CO}_2\text{H}-$ ) y los grupos amino ( $-\text{NH}_2-$ ) también se enlazan químicamente con los metales pesados. Los iones de Cadmio, Plomo y Mercurio se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Los metales pesados también pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición [8].

### 2.3 Formas químicas de los metales pesados (Ni, Cd, Pb y Hg)

#### 2.3.1 Plomo

El Plomo y sus compuestos han sido conocidos por el hombre por más de 7000 años, y lo peligroso del Pb ha sido reconocido hace menos de 2500 años; siendo uno de los metales más tóxicos y estudiados por la Química Ambiental y todas las evidencias indican que no es un elemento esencial o beneficiosos para los organismos vivos y todos los efectos medidos son adversos, incluyendo aquellos de sobre vivencia, crecimiento y de metabolismos. Este es mutagénico y

teratogénico cuando se absorbe en grandes cantidades y podría llegar a ser carcinogénico.

Los compuestos orgánicos de Pb son generalmente de origen antropogénico y se encuentran frecuentemente en el medio acuático como contaminantes. Sin embargo, algunos complejos orgánicos se forman naturalmente, y sus velocidades de formación pueden ser afectadas por plomo contenido en artefactos creados por el hombre [9].

### **2.3.2 Mercurio.**

Elemento químico de masa atómica 200.59 y número atómico 80, por un bajo punto de fusión es el único metal líquido a temperatura ambiente, inodoro, de color gris-plateado brillante, que en la naturaleza aparece en diversas formas químicas. A altas temperaturas es transformado en un gas tóxico, inodoro e incoloro [4]. Forma muchos compuestos organometálicos, las uniones del carbono con dicho elemento se consideran estables ya que no se rompen fácilmente por la acción de ácidos y bases débiles. Este elemento también puede formar sales de cloruros, nitratos y sulfatos. Se une a uno o dos átomos de carbonos formando compuestos de tipo  $\text{RHgX}$ ,  $\text{RHgR}'$ , donde R y R' representan compuestos orgánicos como radicales alquilo, fenilo y metoxietilo y X puede ser uno o varios aniones. Los compuestos más peligrosos del mercurio son los alquilmércurio los cuales se encuentran en la cadena alimenticia.

El mercurio puede estar presente en dos formas principalmente: mercurio inorgánico especies organomercuriales de las cuales el metilmércurio es la más estudiada por su alta toxicidad al atravesar fácilmente las paredes celulares y entrar al sistema biológico. Por otro lado ha sido demostrado por varios autores que muchos organismos vivos pueden transformar el mercurio inorgánico a sus formas orgánicas [4].

### **2.3.3 Cadmio.**

El cadmio (Cd) es un metal relativamente raro, usualmente está presente en pequeñas cantidades en minerales de zinc y es comercialmente obtenido como un subproducto industrial de la producción de zinc, cobre y plomo. Los mayores usos de cadmio son en acero galvanizado, en producción de pigmentos y en la manufactura de estabilizadores de plástico y baterías. El origen antropogénico de cadmio incluye fundiciones, los productos de incineración de materiales que contienen cadmio, combustibles fósiles, fertilizantes, aguas servidas municipales y descarga de lodo [9].

### **2.3.4 Níquel**

Las cantidades pequeñas de níquel son necesitadas por el cuerpo humano para producir las células de sangre rojas, sin embargo, en cantidades excesivas, pueden llegar a ser tóxicos. La sobreexposición a corto plazo al níquel no causa problemas en la salud, pero la exposición a largo plazo puede causar pérdida de peso corporal, anemia, daño en el corazón y el hígado, irritación de la piel. La EPA (en los Estados Unidos de América) no regula actualmente niveles del níquel en agua potable. El níquel se acumula en los organismos acuáticos, pero su presencia no se magnifica a lo largo de cadenas de las alimenticias [4].

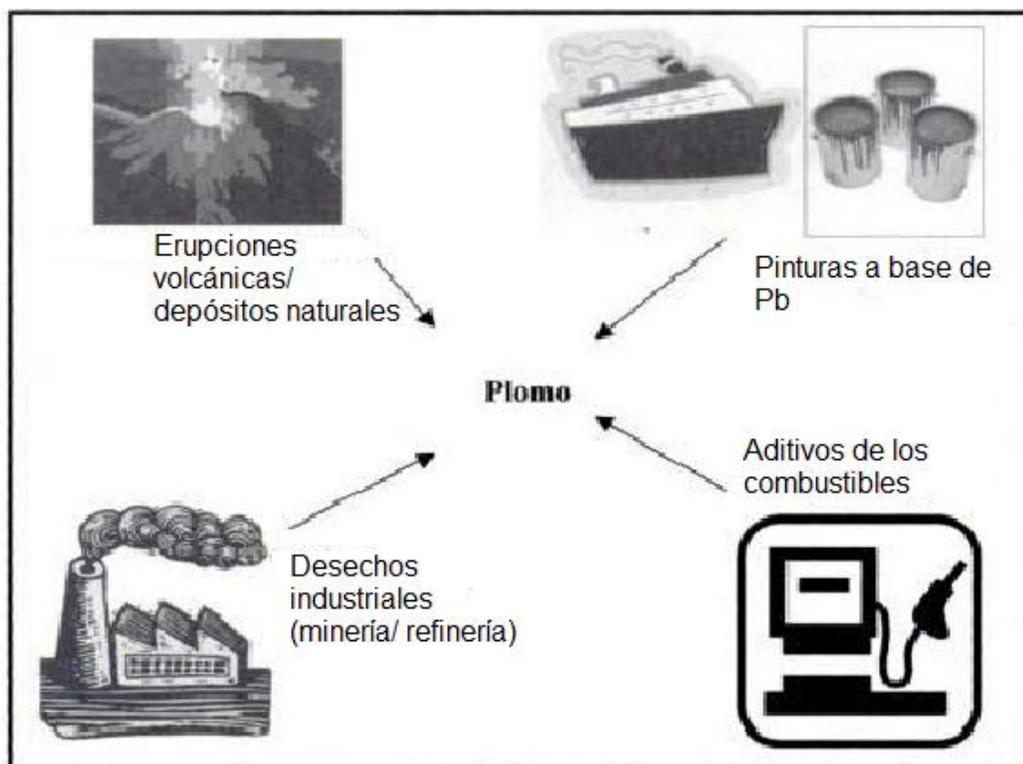
## **2.4 DAÑOS EN EL ECOSISTEMA**

La persistencia del mercurio, níquel y cadmio en el medio ambiente al igual que otros contaminantes metálicos, es desfavorable para la flora y fauna, con repercusiones indeseables para los humanos. De igual manera se manifiesta en los sistemas acuáticos, debido a que en algunos casos las reacciones de esos elementos desembocan en formas más tóxicas de los metales. Uno de los problemas más graves es la amplificación biológica de los elementos en la cadena trófica. Es conocido que el mercurio y sus compuestos son tóxicos para todos los organismos vivos [6].

## GRUPO GERH UTP

En los organismos vivos, los metales pesados, pueden producir una serie de desórdenes neurológicos, fisiológicos, de actividad enzimática, efectos teratogénicos, mutagénicos, desarrollo de problemas de reproducción, etc. La Agencia para la Protección Ambiental- EPA (1980, 1984 a, b, c, d) ha realizado numerosos estudios sobre la toxicidad y bioacumulación en plantas y animales acuáticos, en los cuales se explica ampliamente los efectos biológicos de la contaminación por metales pesados [6]. Según Powell (1997), los metales pueden ser clasificados dentro de tres grupos: 1) no críticos, 2) tóxicos, pero muy insolubles y muy raros y 3) muy tóxicos y de relativa accesibilidad. El plomo, el cobre y el mercurio hacen parte de los metales considerados como muy tóxicos y son considerados parte del grupo de metales pesados, sobre los que se han realizado la mayor cantidad de estudios sobre toxicidad y bioacumulación.

El plomo es uno de los metales de mayor distribución (**figura 4**) no cumple ninguna función nutritiva, bioquímica ni fisiológica. Sus efectos sobre la salud humana son los mismos así se inhale o se ingiera y han sido ampliamente estudiados y documentados (EPA 1984a y FDA 1993) [6].



**Figura 4:** Fuentes de plomo en el ambiente [6].

## **GRUPO GERH UTP**

El cadmio penetra en el medio acuático como resultado de las actividades humanas, tanto a través de la atmósfera como de la hidrosfera. Los organismos acuáticos pueden acumular altos niveles de cadmio en sus tejidos sin un detrimento aparente de su bienestar. El interés por estudiar los efectos tóxicos del cadmio en el medio ambiente se intensificó luego de la epidemia de intoxicación en el Japón (enfermedad de itai-itai), causada por el consumo de arroz contaminado. Aunque todavía no se ha conocido un episodio similar en el medio acuático, es bien conocida la capacidad de acumulación en los organismos acuáticos. La galvanoplastia, constituye alrededor del 60% de la fuente industrial de este contaminante, además de que puede ser transportado desde sectores industrializados por vía atmosférica a los ambientes acuáticos [6].

### **2.4.1 Daños en el medio ambiente.**

Las actividades humanas y el gran desarrollo de los procesos de industrialización aunque pensadas para ser benéficas, traen como consecuencia la liberación de desechos que se incorporan al ecosistema y afectan los distintos ambientes de una manera adversa, llevando a la producción y liberación de contaminantes.

El impacto sobre el medio ambiente está relacionado con el crecimiento de la población mundial, producto de la incorporación de contaminantes a la atmósfera, agua y suelo, los cuales se van acumulando hasta alcanzar concentraciones que consecuentemente limitan el uso y explotación de recursos. Muchos de estos contaminantes no son biodegradables y por lo tanto su permanencia en el ambiente plantea una amenaza a largo plazo para la salud pública y la vida silvestre, donde los cambios biológicos debido a la contaminación ocurre en todos los niveles de organización, desde molecular hasta niveles de comunidad [9].

### **2.4.2 Daños sobre la salud humana.**

Los iones de los principales metales tóxicos peligrosos para los seres humanos, así como otras formas de vida son Cr, Fe, Se, V, Cu, Co, Ni, Cd, Hg, As, Pb, Zn, etc. Estos metales pesados son de interés específico debido a su toxicidad, Bajo

## GRUPO GERH UTP

ciertas condiciones ambientales, los metales pesados pueden acumularse hasta niveles muy altos y causar daños ecológicos.

Además de tener grandes efectos sobre los diversos ecosistemas, los metales pesados tienen una gran incidencia en altas concentraciones en la salud humana causando un sinnúmero de enfermedades.

Las dos principales vías de acceso de los compuestos de plomo al organismo son el tracto gastrointestinal y los pulmones. Cerca del 10 % del plomo ingerido es excretado en la orina y en menor cantidad en el sudor, en el pelo y en las uñas. El 90% del plomo que se encuentra en el cuerpo humano se deposita en el esqueleto óseo y es relativamente inerte, y el que pasaa a través del torrente sanguíneo puede depositarse en los tejidos.

Los signos más comunes de intoxicación por plomo son los gastrointestinales y sus síntomas comprenden anorexia, náusea, vómito, diarrea y constipación, seguida de cólicos. El plomo puede afectar la síntesis de la hemoglobina y el tiempo de vida media de los glóbulos rojos, así como, al sistema nervioso central y periférico. La contaminación por el plomo en los riñones produce cambios en las mitocondrias e inflamación de las células del epitelio del túbulo proximal y alteraciones funcionales que provocan aminoaciduria, glucosuria e hiperfosfaturia (síndrome de Fanconi).

En el hombre los compuestos de mercurio provocan alteraciones en la mucosa intestinal e inhibición de ciertas enzimas; y en las mujeres embarazadas puede provocar trastornos teratogénicos graves, también se considera que puede producir alteraciones genéticas, lesiones renales y del sistema nervioso central y hasta la muerte.

## **GRUPO GERH UTP**

Los compuestos alquilméricos son muy tóxicos y de larga duración, son de efectos destructivos del cerebro y del sistema nervioso central, donde tienden a acumularse.

El cadmio es tóxico para todas las formas de vida y en el hombre puede provocar daños en el aparato digestivo, en riñones y en los huesos (produce descalcificación y lesiones en la médula ósea) e inhibir algunos procesos enzimáticos. La inhalación de sus vapores produce severas lesiones en los pulmones [10].

Para el análisis cuantitativo de los metales pesados la técnica analítica más empleada es la espectroscopia de absorción atómica, la cual ofrece resultados confiables para el analista, debido a la sensibilidad y precisión que ofrece además del poco analito requerido. A continuación se presenta una breve descripción de la técnica empleada en el presente estudio, además de las diferentes metodologías analíticas que esta ofrece.

### **2.5 TÉCNICA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS.**

#### **2.5.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)**

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica cuya introducción al análisis químico es relativamente reciente. Arranca de 1955 con los trabajos del científico australiano A. Walsh y su comunicación titulada “Aplicación de la espectroscopia de absorción atómica al análisis químico”. Sin embargo, en otro aspecto, se podría decir que la absorción atómica ha sido conocida ya desde hace tiempo. Las líneas oscuras del espectro solar fueron observadas en la fecha ya lejana de 1802, y estudiadas por Joseph Fraunhofer en 1814, por lo que han sido denominadas “rayas de Fraunhofer”.

## GRUPO GERH UTP

La espectroscopia de absorción atómica es un método para la detección y la determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Los compuestos, para su examen, se tienen que romper en los átomos que los constituyen. Ello se realiza por pulverización en una llama a alta temperatura. Un rayo luminoso de una cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas, que se evaporan en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia, por lo menos en parte, en átomos del elemento que se desea determinar [11].

### **2.5.2 Espectroscopia de absorción atómica por generador de hidruros.**

Las técnicas de generador de hidruros representan un método para introducir como un gas muestras que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo en un atomizador. Tal procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100. Debido a que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentraciones bajas. Esta toxicidad dicta también que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente.

Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa de al 1% de borohidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio.

Una reacción característica es:



El hidruro volátil – en este caso arsina ( $\text{AsH}_3$ ) – se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos del

analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión. La señal tiene una forma de pico similar a la que se obtiene con la atomización electrotérmica [12].

### **2.5.3 Espectrometría de absorción atómica por llama.**

La espectroscopia de absorción atómica de llama es la forma más utilizada de la espectroscopia atómica. Por medio de esta, muchos iones metálicos pueden determinarse fácilmente en niveles de mg/Kg (ppm) lo que se ha convertido en un procedimiento experimental simple relativamente. En la práctica, la técnica se basa en una fuente de átomos elementales o iones que están electrónicamente excitados por la luz monocromática, la absorción que se produce se mide por el instrumento.

El primer problema que debe ser superado, implica el suministro de una fuente de átomos en forma elemental (o iónico elemental). Esto se logra con un nebulizador **(figura 5)**, junto con una llama de aire/acetileno. La primera etapa es la formación de un aerosol de micro-gotas de la solución de analito por medio de un nebulizador. En este proceso, una bomba peristáltica pasa por un suministro continuo de la solución de analito en la trayectoria de un chorro de aire comprimido para producir una fina niebla de gotas diminutas. El aerosol se dirige en camino de una larga y delgada llama de aire / acetileno para dar lugar a la atomización del analito. Los gases de combustión se mezclan antes de la combustión **(figura 6)**. La llama está dirigida por una rendija de chorro gas de aproximadamente 10 cm de longitud y 2-3 mm de ancho. El acetileno se quema para proporcionar una temperatura de alrededor de 2000 °C a 2200 °C. Si se requieren temperaturas más altas, las mezclas de gases de combustible acetileno /óxido nitroso puede ser utilizadas. El acetileno y el aire de la espectroscopia atómica de llama se mezclan antes de pasar a través del flujo de gas y es en este punto donde la mezcla de estos se enciende. Es importante dar distancia a los gases de escape, la práctica de colocar una

campana de extracción directamente encima de la chimenea de salida del espectrofotómetro es normal [13].

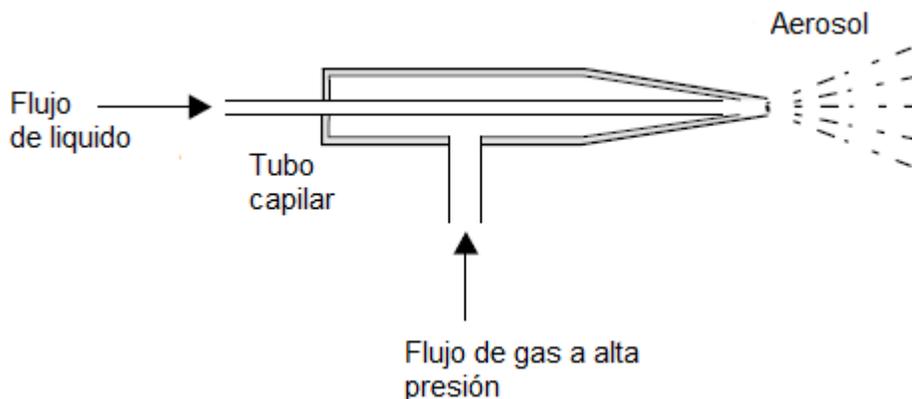


Figura 5: Esquema del nebulizador. [13].

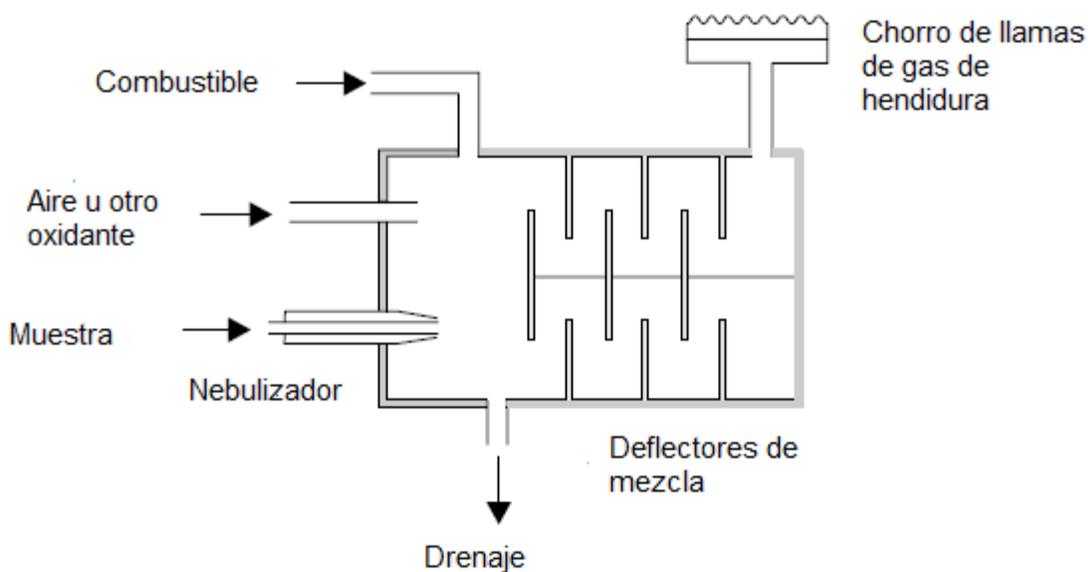
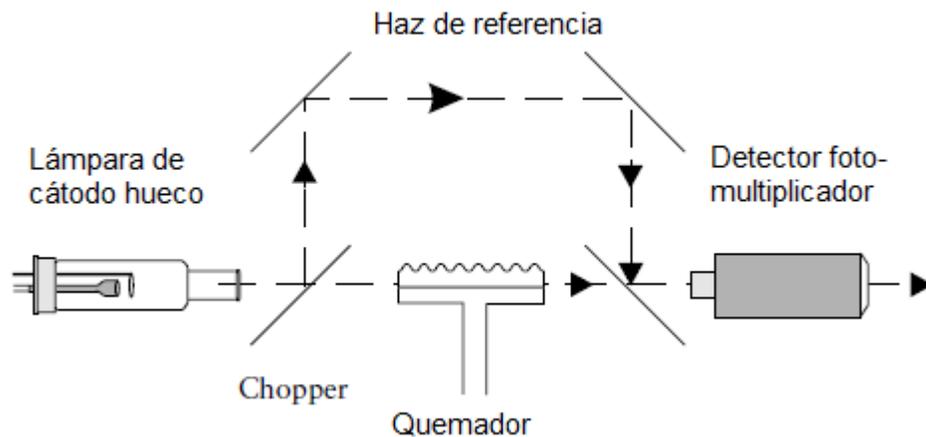


Figura 6: Mezcla de combustible, muestra y oxidante antes de la combustión. [13]

Las gotitas finas del disolvente en la sustancia analizada (que es casi siempre agua) se evaporan muy rápidamente a estas temperaturas. La sal del metal, a su vez se evapora y este se reduce a las altas temperaturas con experiencia dentro de la llama para completar el proceso de atomización. La

llama tiene una forma que permite que la radiación incidente que pasa a través de un suministro continuo de la muestra atomizada, (**figura 7**). Un detector (que es normalmente un tubo fotomultiplicador) se puede controlar la intensidad de la radiación y por lo tanto la absorción [13].



**Figura 7:** Esquema de la llama del espectrómetro de absorción atómica.

#### 2.5.4 Espectrometría de absorción atómica por horno de grafito

El enfoque de horno de grafito se ha convertido en la forma más adoptada de atomización electrotérmica. Los enfoques de la atomización electrotérmica pueden lograr una eficiencia del 100% cerca de la atomización, y si recuerda que los métodos aire/acetileno con frecuencia sólo permiten 0.1% de la muestra para ser atomizado, se puede ver fácilmente que el enfoque del horno grafito potencialmente puede ofrecer un aumento de 1000 veces en la sensibilidad.

El tubo de grafito rodea la muestra con un volumen muy pequeño y (cuando se combina con la calefacción eléctrica), permite un control mucho mayor de la temperatura que se puede obtener por medio de una llama. Además, no hay fluctuaciones en la longitud del camino óptico debido a la convección térmica dentro de la llama. La generación de la luz no deseada por la combustión de los

## GRUPO GERH UTP

gases del combustible dentro de la llama, por supuesto, también se elimina. Las muestras se inyectan a través de una ventana en el techo del tubo del horno de grafito a través de una micro-pipeta. Los tubos de horno de grafito suelen ser 5 cm de largo y tienen un diámetro de aproximadamente 1 cm. Los tubos están diseñados para ser fácilmente intercambiables para facilitar la limpieza y reemplazo. Los contactos eléctricos para el elemento de calefacción se realizan en cada extremo del tubo. Todo el tubo está normalmente rodeado por una camisa metálica refrigerada por agua. Una corriente externa de gas noble (normalmente argón), impide la entrada de oxígeno del ambiente, que de lo contrario daría lugar a la incineración del tubo.

El gas inerte también se transmite a través de los extremos del tubo de horno de grafito y sale por la ventana de inyección de la muestra. Este gas no sólo sirve para excluir el oxígeno, sino también ayuda a eliminar los vapores generados durante la fase inicial de calefacción. La temperatura suele ser suave en primer lugar, hasta que se evapore el disolvente. Una vez que la muestra esté completamente seca, la temperatura puede rápidamente subir para vaporizar el analito. La fuente de luz incidente la lámpara de cátodo hueco pasa a través de un extremo del tubo de grafito y por el camino de la muestra vaporizada. La muestra vaporizada por lo general reside en la trayectoria de la luz alrededor de 1 s o más, y esto también ayuda a mejorarla sensibilidad de este método en comparación con la espectroscopia de absorción de llama. La luz transmitida a continuación, se puede controlar su paso a través de y fuera del otro extremo del tubo de grafito.

Puesto que la temperatura de la muestra está en fase que se vaporiza sobre algunos períodos de tiempo, la temperatura deseada se alcanza lo más rápidamente como sea posible. En este caso la señal de salida de un espectrofotómetro de absorción atómica de horno de grafito se eleva a un valor máximo y luego cae de nuevo al valor de referencia [13].

### **2.6 NORMATIVIDAD EXISTENTE SOBRE LOS LÍMITES MÁXIMOS PERMITIDOS DE METALES PESADOS EN AGUA Y PECES.**

La normatividad internacional respecto a los metales pesados como contaminantes, el plomo y el mercurio están incluidos en la lista de sustancias peligrosas, prioritarias, acordada por la tercera conferencia del Mar del Norte y confirmada en la cuarta conferencia, llevada a cabo en Esjberg, Dinamarca – MINDEC 1995. Aquí se acordó que las concentraciones ambientales de las sustancias peligrosas deben ser reducidas a niveles cercanos naturales en un plazo de 25 años. Se trata de un objetivo destacado nuevamente en la declaración de Sintra en la reunión ministerial de la comisión OSPAR de 1998. El mercurio y sus compuestos orgánicos fueron clasificados como objetos de acción prioritaria y, por lo tanto, incluidos en el Anexo 2, de la estrategia OSPAR para las sustancias peligrosas.

Las partes contratantes del convenio para la protección y el desarrollo del medio marino, de la región del gran Caribe suscrito en Cartagena de Indias- Colombia, el 24 de marzo de 1983, firmaron el 6 de octubre de 1999 en Oranjestad- Aruba el protocolo relativo a la contaminación procedente de fuentes y actividades terrestres, del convenio para la protección y el desarrollo del medio marino, de la región del gran Caribe. En el Anexo 1, literal C de este protocolo se incluye a los metales pesados y a sus compuestos en la lista de contaminantes prioritarios que son causa de preocupación para las organizaciones internacionales competentes y que han sido identificados teniendo en cuenta sus características peligrosas y nocivas. Este protocolo se enmarca en los principios de la declaración de Río de Janeiro y en el capítulo 17 del programa agenda 21, aprobados por la conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio ambiente y el desarrollo.

Colombia como país firmante de este protocolo, se comprometió a adoptar medidas adecuadas para prevenir, reducir y controlar la contaminación procedente de fuentes y actividades terrestres; igualmente se compromete a asegurar que los

## GRUPO GERH UTP

sistemas domésticos de aguas residuales que se descarguen en aguas de Clase I, o que tengan un efecto negativo sobre estas, serán tratadas para satisfacer los límites de efluentes determinados en el Anexo 3, literal C, numeral 2 del protocolo. Las aguas de Clase I mencionadas en este protocolo incluyen entre otras; las aguas que contienen arrecifes de coral, praderas marinas o manglares, y zonas críticas para la reproducción, cría y alimentación de la vida acuática y terrestre.

A continuación se presenta la **tabla 1**, en la cual se muestran los valores de referencia internacionales adoptados por la Environmental Protection Agency (EPA).

**Tabla 1:** Normatividad internacional del contenido de metales pesados en aguas para el consumo humano (mg/L) [14].

PARÁMETRO	Cd	Hg	Ni	Pb
Normatividad internacional (mg/L)	0.02	0.002	0.5	0.05

En Colombia los usos del agua y de los residuos líquidos están regidos por el decreto 3930 del 2010; en él se reglamenta el uso de las aguas superficiales, subterráneas, marinas y estuarinas, incluidas las aguas servidas. El artículo 20 de este decreto hace referencia a las sustancias que se consideran de interés sanitario entre ellas: el plomo, el cobre y el mercurio [6]. El decreto 3930 de 2010 también establece las concentraciones permitidas de algunas sustancias para los vertimientos en cuerpos de agua (Carga Máxima Permisible- CMP). Para el plomo la CMP es de 3.0 mg/L, el cobre es permitido en los vertimientos hasta 0.5 mg/L y el mercurio hasta 0.02 mg/L. Por otra parte, en la resolución 189 del 15 de julio de 1994 del Ministerio del Medio Ambiente de Colombia, en el cual se dictan las regulaciones para impedir la introducción al territorio nacional de residuos peligrosos, se incluye al plomo, cobre, mercurio y sus compuestos dentro del listado de sustancias, elementos o compuestos que confieren toxicidad a un residuo y queda por lo tanto prohibido su ingreso al país [6].

## GRUPO GERH UTP

En La **tabla 2** se muestran los valores máximos permitidos para el contenido de los metales pesados en estudio por la ley colombiana a través del ministerio del medio ambiente en el Decreto 3930 de 2010 (el cual reemplaza al ya derogado decreto 1594 de 1984, pero que mantiene los mismos niveles permitidos en el antes mencionado decreto).

**Tabla 2:** Normatividad nacional del contenido de metales pesados en aguas para el consumo humano (mg/L) [15].

PARAMETRO	Cd	Hg	Ni	Pb
Normatividad Nacional (mg/L)	0.01	0.002	-----	0.05

Para el límite máximo permitido de metales pesados en peces el trabajo se basó en los datos reportados por la Unión Europea, con el fin de que el presente trabajo comparara sus resultados no solo con la normatividad nacional sino que a su vez con las exigencias internacionales. En la **tabla 3** se presentan los valores máximos permitidos en peces por la Unión Europea.

**Tabla 3:** Normatividad internacional del contenido de metales pesados en peces (mg/kg) [16, 17].

PARAMETRO	Cd	Hg	Ni	Pb
Normatividad internacional (mg/Kg)	0.05	1.0	-----	0.30
	-----	-----	0.1-1.0	-----

Por otra parte, el Instituto Colombiano De Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), por medio de la Norma Técnica NTC 1443, establece los límites máximos permitidos de metales pesados en el pescado [19].

### **2.7. CONCEPTOS DE ESTADÍSTICA PARA CRITERIOS DE CALIDAD.**

La estadística es una herramienta de gran importancia en el análisis químico, pues esta permite al analista, lograr una interpretación correcta de las mediciones obtenidas en experimentos científicos, obteniendo conclusiones precisas y confiables que garantiza la validez y calidad del análisis realizado. Los parámetros que se emplean para la validación de los resultados obtenidos durante una investigación se explican a continuación:

#### **2.7.1 Linealidad**

Se define como la relación lineal entre la señal y la concentración del analito. Para los métodos cuantitativos es necesario conocer el rango de concentraciones del analito o valores de la propiedad en que se basa el método sobre el cual el método puede ser aplicado. Dentro del ámbito de trabajo generalmente existe un rango de respuesta lineal, dentro del cual habrá una relación lineal entre la señal y la concentración del analito o el valor de la propiedad que se mida. Los cálculos de la regresión (como los coeficientes de correlación  $R^2$ ).

#### **2.7.2 Límite de detección (LD)**

La posibilidad de detectar un cierto parámetro en una muestra depende del método recomendado, la calibración del método y del equipo verificado. Cuando las mediciones se realizan a niveles bajos del analito o propiedad que se mida, en el análisis de trazas, es importante conocer cuál es el límite inferior del analito o propiedad que puede ser detectado con certeza por el método.

#### **2.7.3 Límite de cuantificación (LQ)**

El límite de cuantificación es estrictamente la menor concentración de analito que puede ser determinada con un aceptable nivel de repetibilidad y exactitud. Se obtiene al multiplicar por tres el límite de detección, en casos especiales por cinco.

### **2.7.4 Sensibilidad**

Es la propiedad del método que demuestra la variación de respuesta en función de la concentración del analito. Puede ser expresada por la pendiente de la recta de regresión de calibración.

### **2.7.5 Precisión**

La precisión es la medida de cuán cerca o dispersos están los resultados unos de otros, y se expresa normalmente como la desviación estándar o desviación estándar relativa, ya que se acepta la varianza como el mejor indicador de la dispersión: a menor varianza, mayor precisión.

### **2.7.6 Exactitud**

La exactitud expresa la proximidad de un resultado al valor verdadero. La validación busca cuantificar la exactitud de los resultados teniendo en cuenta tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios que puedan afectarlos.

### **2.7.7 Análisis de Varianza de un Factor**

El análisis de varianza, "ANOVA", es una técnica estadística empleada para aislar y estimar las varianzas que contribuyen para el error total de un experimento, para analizar si hay o no diferencia entre los lotes [18].

### **3 MATERIALES Y METODOLOGÍAS**

#### **3.1 Materiales**

##### **3.1.1 Reactivos**

- ✓ Estándar de Plomo (Pb) de 1000 ppm marca Certipur.
- ✓ Estándar de Cadmio (Cd) de 1000 ppm marca Certipur.
- ✓ Estándar de Níquel (Ni) de 1000 ppm marca Certipur.
- ✓ Estándar de Mercurio (Hg) de 1000 ppm marca Certipur.
- ✓ Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) grado analítico al 65% marca Merck.
- ✓ Ácido clorhídrico (HCl) grado analítico al 37 % marca Merck.
- ✓ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) grado analítico al 98 % marca Merck.
- ✓ Peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) grado analítico al 50% marca Merck.
- ✓ Permanganato de potasio grado analítico al 5% marca Merck.
- ✓ Cloruro de hidroxilamina al 1,5 % grado analítico marca Merck.
- ✓ Arena Lavada grado analítica marca Merck.
- ✓ Agua des-ionizada, papel filtro Whatman 595 diámetro 110 mm.

##### **3.1.2 Equipos**

- ✓ Balanza analítica METTLER AJ150L
- ✓ Baño maría MEMMERT.
- ✓ Mufra NEY 2-1350 series II.
- ✓ pH-metro orion3star pH-banchtop.
- ✓ Turbidímetro HACH 2100N.
- ✓ Estufa Binder
- ✓ Draga ELE international HP2 7HB England.
- ✓ GPS colorado 300 Garmin.

### **3.1.3 Material de vidrio (tipo A)**

- ✓ Matraz 50 mL
- ✓ Matraz 200 mL
- ✓ Matraz 500 mL
- ✓ Beacker 250 mL
- ✓ Erlenmeyer 25 mL
- ✓ Embudos
- ✓ Pipetas volumétricas de 1 mL, 5 mL, 10 mL
- ✓ Pipetas graduadas de 10 mL.
- ✓ Probeta de 100 mL.
- ✓ Vidrio reloj.

### **3.1.4 Otros materiales**

- ✓ Bolsas de polietileno.
- ✓ Frascos de polietileno de 4 L de capacidad.
- ✓ Cuchillo plástico.

## **3.2 MUESTREO, PRESERVACIÓN Y TRATAMIENTO PREVIO DE LAS MUESTRAS.**

El muestreo se llevó a cabo en el río Cauca, sector La Virginia, Risaralda. Se seleccionaron tres tramos para la toma de muestras, las cuales fueron analizadas y clasificadas teniendo en cuenta el tramo de donde fueron tomadas y el número del muestreo correspondiente; donde:

**T1:** Tramo 1 de muestreo ( 4°52'47.7" N – 75°53'52.9" O)

**T2:** Tramo 2 de muestreo ( 4°53'33.00" N – 75°53'09.7" O)

**T3:** Tramo 3 de muestreo ( 4°53'28.41" N – 75°52'54.82" O)

**M1:** Muestreo 1 (29 junio de 2011)

## GRUPO GERH UTP

**M2:** Muestreo 2 (13 julio de 2011)

**M3:** Muestreo 3 (29 julio de 2011)

**M4:** Muestreo 4 (10 agosto de 2011)

**3.2.1 Muestras de agua:** Las muestras de agua fueron tomadas de manera superficial, empleando unos tarros plásticos de capacidad de 2 L debidamente rotuladas (**figura 8**). Las muestras se tomaron en 3 partes diferentes de cada tramo de estudio, en las orillas de la cuenca y en el centro de esta. Posteriormente se les tomó la temperatura y fueron almacenadas en neveras con hielo a 4 °C y llevadas al laboratorio en donde se les midió el pH y se les adicionó ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado para su preservación. Posteriormente se guardaron en una nevera. Para el análisis de las muestras de agua, se tomó una muestra de 50 mL de cada una de las submuestras recolectadas, para obtener finalmente una muestra compuesta [19].



**Figura 8:** Almacenamiento de las muestras de aguas empleadas en el estudio  
(Fuente: los autores)

**3.2.2 Muestras de sedimentos:** las muestras fueron recolectadas a 2 metros (aproximadamente) de las orillas de la cuenca, en los puntos de muestreo indicados, empleando una draga, la cual fue lanzada directamente desde una

canoa (**figura 9a**), y empacadas en bolsas plásticas de cierre hermético previamente rotuladas (**figura 9b**), se guardaron en una nevera con hielo. Las muestras fueron llevadas al laboratorio donde fueron secadas en una estufa a 100 °C. Los análisis se realizan a la muestra compuesta obtenida de las submuestras de cada tramo [19].



**Figura 9:**a) Draga empleada para la recolección de las muestras de sedimentos.

b) empaque de las muestras de sedimentos

*(Fuente: Los autores)*

**3.2.3 Muestras de peces:** La recolección de dichas muestras se realizó con la ayuda del señor Orlando Montoya, pescador de la zona de estudio, empleando anzuelos y en algunos casos atarrayas. Las muestras fueron puestas en bolsas plásticas y transportadas en una nevera con hielo. Las submuestras utilizadas para el análisis (branquias, músculo e hígado) fueron obtenidas empleando cuchillos de plástico (**figura 10**); estas, a su vez fueron almacenadas en bolsas plásticas en una nevera, donde mantuvieron congeladas hasta su análisis [19].



**Figura 10:** Extracción de las matrices del pez empleadas en el estudio.

(Fuente: Los autores)

### **3.3 METODOLOGÍA**

#### **3.3.1 Medición de las propiedades físicas del agua.**

- **Medición de la temperatura:** Esta se realizó *in situ*, empleando un termómetro de inmersión total. Posteriormente las muestras fueron puestas en una nevera.
- **Medición del pH:** La medición del pH se realizó en el laboratorio, empleando para este fin, el pH-metro orion3star pH-banchtop. Posteriormente fueron adicionados 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a cada muestra y guardadas en nevera.
- **Medición de la turbiedad:** Para medir la turbiedad de las muestras de agua se empleó el Turbidímetro HACH 2100N del Laboratorio de Aguas Y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira, introduciendo el electrodo y esperando durante un minuto para la estabilización del mismo en la muestra y se anotó el valor reportado por el equipo.

#### **3.3.2 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en el Agua:**

Se midieron 150 mL de la muestra compuesta en un vaso de precipitado previamente lavado con una solución (1:1) de HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des-ionizada. Se adicionaron 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 5 mL de HCl concentrado, Se cubrieron con un vidrio reloj y se colocaron en el vaso de precipitado en un baño maría a 90°C sin llevar a ebullición, hasta que el volumen se redujo al 20% del volumen

inicial. El sistema se removió del baño maría y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se lavaron las paredes del vaso de precipitado y el vidrio reloj con agua des-ionizada, se filtró con un papel de poro de  $0.45\ \mu\text{m}$  sobre un balón aforado para remover los sólidos suspendidos y se aforó a un volumen de 50 mL según lo sugerido por [20] (**figura 11**):



**Figura 11:** Digestión ácida y posterior filtración de las muestras de agua analizadas (*Fuente: Los autores*).

### **3.3.3 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en el Sedimento:**

Se secó la muestra a  $90^{\circ}\text{C}$  en una estufa; y se pulverizó con un mortero, se tamizaron con un tamiz de  $60\ \mu\text{m}$ , se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 1 gramo de muestra en un erlenmeyer previamente lavado con una solución (1:1)  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  des-ionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedara adherida a las paredes del erlenmeyer. Se agregaron 3 mL de HCl concentrado y 9 mL  $\text{HNO}_3$  concentrado (proporción (1:3) HCl/ $\text{HNO}_3$ ). Se adicionaron los ácidos teniendo la precaución de que el erlenmeyer estuviera sobre un baño de hielo. Se sometió a calentamiento en un baño maría durante 3 horas a  $85\ ^{\circ}\text{C}$ . Las muestras fueron removidas del baño maría y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con un papel de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$  sobre un balón aforado para remover los sólidos suspendidos y se aforaron a un volumen de 50 mL según lo sugerido por [20] (**figura12**):



**Figura 12:** Digestión ácida de las muestras de sedimento analizadas  
(Fuente: Los autores)

### **3.3.4 Método de extracción por digestión ácida de Cd, Pb, Ni en material Biológico:**

Se realizó la extracción del músculo y las vísceras del pez eliminando la mayor cantidad de grasa y tejido conectivo posible. Se pesó un gramo de muestra previamente homogenizada en un erlenmeyer previamente lavado con una solución (1:1)  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  des-ionizada, se adicionaron a cada erlenmeyer 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Se colocaron en un baño maría a  $90^\circ\text{C}$  durante 3 horas; se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se adiciono 1 mL de peróxido de hidrogeno, sin agitar, se esperó media hora más, y se filtró con un papel de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$  sobre un balón aforado y se aforó a un volumen de 50 mL según lo sugerido por [20] (**figura 13**):



**Figura 13:** Digestión ácida de las muestras del pez analizadas  
(Fuente: Los autores).

## GRUPO GERH UTP

**Nota:** Todas las muestras analizadas fueron medidas en el equipo de absorción atómica (Ref: Shimadzu AA 7000) (**figura 14**) del Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.



**Figura 14:** Equipo de absorción atómica (Ref: Shimadzu AA 7000) empleado en el análisis de las muestras estudiadas (*Fuente: los autores*).

En la **tabla 4** se muestran las condiciones óptimas en el equipo de absorción atómica por llama usadas para la determinación del plomo.

**Tabla 4:** Condiciones instrumentales para la determinación de plomo, por absorción atómica por llama.

Corriente de la lámpara de bajo (Pico) (mA)	10.00
Longitud de onda (nm)	283.30
Ancho de Abertura (nm)	0.70
Modo de la lámpara	BGC-D2

Los parámetros óptimos para el cadmio y el níquel se muestran en el **ANEXO F** en las **tablas 29 y 30**) respectivamente.

## GRUPO GERH UTP

En la **tabla 5** se muestran las condiciones óptimas en el equipo de absorción atómica por generador de hidruros usadas para la determinación del mercurio.

**Tabla 5:** Condiciones instrumentales para la determinación de mercurio, por absorción atómica por generador de hidruros.

Corriente de la lámpara de bajo (Pico) (mA)	7.00
Longitud de onda (nm)	253.70
Ancho de Abertura (nm)	0.70
Modo de la lámpara	BGC-D2
Flujo del gas (L/min)	1.80
Flujo del gas de soporte(L/min)	15.00
Altura del quemador(mm)	16.00
Posición lateral de quemador (pulso)	0.00
Angulo del quemador (grado)	0.00
Tiempo de pre-lavado (seg)	70.00
Tiempo de integración (seg)	10.00
Tiempo de respuesta	1.00

### 3.3.5 Método de extracción por digestión ácida de Hg en agua.

Se midieron 150 mL de la muestra compuesta en un beacker previamente lavado con una solución (1:1) de HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des-ionizada. Se adicionaron 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, y se colocó el beacker en un baño maría a 90°C sin llevar a ebullición, hasta que el volumen sea reducido a 20% del volumen inicial. El sistema se removió del baño maría y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró con un papel de poro de 0.45 µm sobre un balón aforado para remover los sólidos suspendidos. Se adicionó KMnO<sub>4</sub> al 5% hasta que el color morado persista en la solución, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se adicionó cloruro de hidroxilamina al 1.5 % hasta que la solución se tornara transparente y se aforó.

### **3.3.6 Método de extracción por digestión ácida de Hg en sedimentos.**

Se secó la muestra a 90°C en una estufa; se pulverizó la muestra con un mortero y se tamizaron con un tamiz de 60 µm, se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 1 gramo de muestra en un erlenmeyer previamente lavado con una solución (1:1) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des-ionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedaran adheridas a las paredes del erlenmeyer. Se adicionaron 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, y se colocó en un baño maría durante 3 horas. Se adicionó KMnO<sub>4</sub> al 5% hasta que el color morado persista en la solución, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se adicionó cloruro de hidroxilamina al 1.5 % hasta que la solución se tornara transparente y se aforó.

### **3.3.7 Método de extracción por digestión ácida de Hg en material biológico.**

Se realizó la extracción del músculo y las vísceras del pez eliminando la mayor cantidad de grasa y tejido conectivo posible. Se pesó un gramo de muestra previamente homogenizada en un erlenmeyer previamente lavado con una solución (1:1) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des-ionizada, se adicionó a cada erlenmeyer 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y 7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, y se colocaron en un baño maría durante 3 horas. Se adicionó KMnO<sub>4</sub> al 5% hasta que el color morado persista en la solución, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se adicionó cloruro de hidroxilamina al 1.5 % hasta que la solución se tornara transparente y se aforó.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

##### 4.1 Propiedades Físicas.

Puesto que las propiedades físicas del agua tienen una influencia sobre la química del agua, o bien la caracterizan, toman una gran importancia en el presente trabajo. En las **tablas 6, 7 y 8** se presentan las propiedades físicas medidas durante el estudio, tales como temperatura (°C), Turbiedad (NTU) y pH.

**Tabla 6:** Valor promedio de la temperatura del agua analizada del río Cauca.

Muestreo	Temperatura Promedio (°C)
1	22.50
2	23.50
3	22.00
4	22.50
<b>Temperatura Total promedio</b>	<b>22.60</b>

El valor promedio de temperatura para el agua de la cuenca del río Cauca no presenta gradientes térmicos, por lo que se considera normal para este tipo de aguas naturales.

**Tabla 7:** Valor promedio el pH del agua analizada del río Cauca.

Muestreo	pH promedio
2	6.80
3	7.00
4	6.50
<b>pH promedio</b>	<b>6.80</b>

Comparando el pH promedio medido para el agua de la cuenca del río Cauca contra el decreto 3930 de 2010, este se encuentra dentro del rango permitido en dicho decreto (6.5-8.5) unidades.

**Tabla 8:** Valor promedio de la turbiedad del agua analizada del río Cauca.

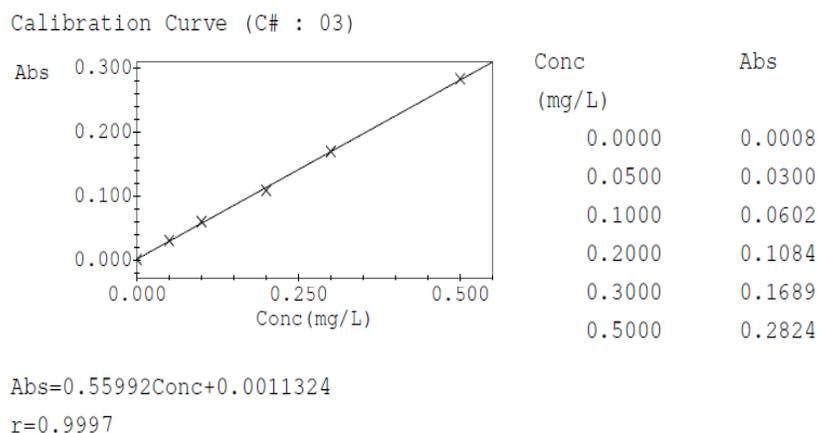
Muestreo	Turbiedad promedio (NTU)
2	377.00
3	22.60
<b>Turbiedad promedio</b>	<b>199.80</b>

La turbiedad indica la cantidad de sólidos suspendidos en el agua, sirve como criterio para la calidad de agua, sin embargo no tiene ninguna incidencia sobre la presencia de metales pesados en el agua.

#### 4.2 Curvas de calibración

Para la elaboración de las curvas de calibración, se emplearon entre 5 y 8 soluciones patrones preparadas a partir de soluciones estándar de cada uno de los metales estudiados (Ni, Cd, Pb y Hg) y blancos de cada una de las matrices a analizar.

En la **figura 15** se muestra la curva de calibración para el cadmio

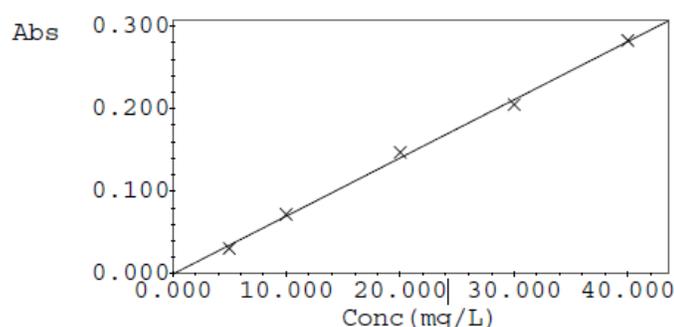


**Figura 15:** Curva de calibración para el cadmio (Cd)

En la **Figura 16** se muestra la curva de calibración obtenida para el mercurio (Hg).

## GRUPO GERH UTP

Calibration Curve (C# : 01)



Conc (mg/L)	Abs
5.0000	0.0309
10.0000	0.0720
20.0000	0.1472
30.0000	0.2050
40.0000	0.2828

$$\text{Abs} = 0.0070544 \text{Conc} - 0.00056220$$

$$r = 0.9988$$

**Figura 16:** Curva de calibración para el mercurio (Hg)

En la anterior gráfica se observa una buena linealidad (relación señal-concentración) ya que el  $r^2$  es muy próximo a uno. Las curvas de calibración para el Pb y Ni se encuentran en el **Anexo A figura (17 y 18 respectivamente)**, En la **tabla 9** se presentan los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y las ecuaciones para las curvas de calibración del Ni y Pb.

**Tabla 9:** valores de  $R^2$  y ecuación para Ni y Pb

Metal	$R^2$	Ecuación
Ni	0.9979	$Y = 0.12145X + 0.010621$
Pb	0.9992	$Y = 0.025484X + 0.0019193$

### 4.3 Límite de cuantificación.

Los límites de cuantificación para el método de absorción atómica por llama para cada metal en las diferentes matrices, se realizó sacando la desviación estándar de varias repeticiones del patrón con concentración más baja, la desviación estándar hallada fue multiplicada por 6 para obtener el límite de cuantificación para cada metal en estudio, los cuales se presentan en la **tabla 10**.

## GRUPO GERH UTP

**Tabla 10:** Límites de cuantificación para Cd, Pb, Ni y Hg por absorción atómica de llama en (mg/L).

Parámetro	Cd	Pb	Ni	Hg
Límite de cuantificación del método	0.0100	0.060	0.160	0.002

**Tabla 11:** Límites de cuantificación para Cd, Pb y Hg en (mg/L) hallados por [21,22].

Parámetro	Cd	Pb	Hg
Límite de cuantificación del método	1.00	12.0	-----
	0.08	0.28	0.03

Se puede observar que los límites de cuantificación del presente trabajo se encuentran muy por debajo de los hallados por [21, 22], por lo que estos límites de cuantificación tan bajos abarcan las diferentes legislaciones para estos metales y aseguran la detección de trazas en las diferentes matrices [21, 22].

#### 4.4 Elección del método de extracción.

Para escoger el método de extracción se tiene en cuenta el análisis de varianza de un factor (ANOVA), el cual presenta el valor de F y de F crítico los cuales son comparados entre sí, teniendo en cuenta que el valor de F debe ser siempre mayor que el valor de F crítico, se planteo una hipótesis nula  $H_0$  la cual dice que no hay diferencia significativa entre los métodos y otra hipótesis no nula  $H_1$  la cual dice que si existe diferencia entre los métodos.

Como se observa en la **tabla 12**, el F para el músculo es de 0.84 es mucho menor que el F crítico de 18.51, descartando así la hipótesis nula  $H_0$ , por lo cual para esa matriz hay una diferencia significativa entre los dos métodos analizados, igualmente ocurre que para el níquel en el músculo el F es de 0.16 es menor que el F crítico de 18.51 mostrando una diferencia entre los dos métodos de extracción de los metales pesados, por lo cual se procede a comparar los porcentajes de recuperación de cada método para cada matriz, evidenciándose un mejor

## GRUPO GERH UTP

resultado en el método de extracción de los analitos en cada una de las matrices por digestión ácida.

Los resultados obtenidos para el plomo (Pb) se presentan en la **tabla 12**. Los análisis para el níquel (Ni) y cadmio (Cd) se presentan en el **Anexo B** [18].

**Tabla 12:** Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el plomo (Pb)

Plomo	Muestra	Promedio mediciones mg/L	F	Valor crítico para F	Promedio porcentaje de recuperación	Error
Digestión ácida	Sedimento	2.13	155.07	18.51	99.35%	6.69
Calcinación		1.48			70.85%	26.17
Digestión ácida	Músculo	2.03	0.84		102.75%	1.63
Calcinación		1.72			84.20%	14.05
Digestión ácida	Branquias	1.84	30.10		89.30%	8.16
Calcinación		2.09			102.20%	4.77

### 4.5. Selección de la técnica de cuantificación de los analitos (Cd, Pb y Ni)

Se compararon dos métodos de cuantificación para los analitos cadmio, plomo y níquel; para ello se tuvo en cuenta los porcentajes de recuperación de cada técnica evidenciándose unos porcentajes muy altos por absorción atómica por horno de grafito para las matrices sedimento y peces, debido a la alta presencia de materia orgánica presentes en estas matrices, originando una gran interferencia al momento de realizar la lectura de los analitos debido a la sensibilidad puede tomar como positivo la materia orgánica que se volatiliza al momento de realizar la medición. Debido a esto, se comparó el límite de detección de las normas técnicas para cada analito en las diferentes matrices y se observó que la técnica de absorción atómica por llama abarca los requerimientos de éstas normas técnicas sin presentar el inconveniente de la interferencia de la materia orgánica en las matrices. Se decidió que la técnica de absorción atómica por

## GRUPO GERH UTP

llama es la ideal para analizar dichos analitos en las matrices de agua, sedimento y peces [13].

Los resultados obtenidos para el plomo (Pb) se muestran en la **tabla 13**. En el **Anexo C** se muestra la tabla para níquel comparando las dos técnicas de medición antes mencionadas y se encontró que el porcentaje de recuperación por absorción atómica por horno de grafito para el níquel en el sedimento fue de 3322.15 y 3436.21 ppb y para el pez de 3193.28 y 3352.94 ppb.

**Tabla 13:** Comparación entre las técnicas de absorción atómica por llama y absorción atómica por horno de grafito para el plomo (Pb).

Muestra	Técnica Analítica	Concentración leída	Concentración teórica	Porcentaje Recuperación (%)
Agua	A.A.H	8.74 ppb	10.72 ppb	93.70
Agua	A.A.H	8.11 ppb	10.72 ppb	87.80
Agua	A.A.L	1.96 ppm	2.00 ppm	94.60
Agua	A.A.L	1.97 ppm	2.00 ppm	95.20
Sedimento	A.A.L	2.16 ppm	2.00 ppm	100.70
Sedimento	A.A.L	2.11 ppm	2.00 ppm	98.00
Sedimento	A.A.H	176.44 ppb	10.72 ppb	1646.60
Sedimento	A.A.H	173.22 ppb	10.72 ppb	1616.57
Pez	A.A.L	1.62 ppm	2.00 ppm	82.30
Pez	A.A.L	1.77 ppm	2.00 ppm	89.60
Pez	A.A.H	144.60 ppb	10.72 ppb	1349.44
Pez	A.A.H	143.73 ppb	10.72 ppb	1341.28

**A.A.H:** Absorción atómica por horno de grafito

**A.A.L:** Absorción atómica por llama

A continuación se muestra la estadística descriptiva para el plomo (Pb) (**tabla 14**), con la cual es posible determinar la precisión del método (que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros) que es medida en términos de la desviación estándar; la media muestra la veracidad del método la cual se determina contra un valor de referencia (o sea, un valor verdadero o un valor verdadero convencional) [23]. Estos dos parámetros dan la exactitud del método

## GRUPO GERH UTP

de extracción, lo cual se ve reflejado en el porcentaje del coeficiente de variación, el cual es menor al 10%.

Los cálculos estadísticos par el cadmio (Cd) y el níquel (Ni) se presentan en el **Anexo D**.

A continuación, en la **tabla 14** se presenta con los resultados de la estadística descriptiva para el plomo y se compara con la **tabla 16** en la cual se presentan datos estadísticos reportados por [21].

**Tabla 14:** Resultados de la estadística descriptiva para plomo (Pb)

<b>PLOMO</b>					
<b>Muestra</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Media</b>	<b>Desviación estándar SD</b>	<b>% coeficiente de variación CV</b>	<b>Promedio porcentaje de recuperación</b>
<b>Agua</b>	0.9992	2.07	0.13	6.41	100.65%
<b>Sedimento</b>	0.9992	2.05	0.09	4.65	95.35%
<b>Musculo</b>	0.9992	1.71	0.08	4.49	86.87%
<b>Branquias</b>	0.9992	1.84	0.02	1.19	89.30%

También se muestra la estadística descriptiva para el mercurio por la técnica de generador de hidruros.

**Tabla 15:** Estadística descriptiva para los datos de mercurio (Hg)

<b>Muestra</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Media</b>	<b>Desviación estándar SD</b>	<b>% coeficiente de variación CV</b>	<b>Promedio porcentaje de recuperación</b>
<b>Músculo</b>	0.9993	21.38	2.95	13.80	106.92
<b>Sedimento</b>	0.9993	25.28	1.47	5.82	126.42
<b>Agua</b>	0.9993	21.63	2.19	10.11	108.13

**Tabla 16:** Datos estadísticos reportados por [21].

<b>Parámetro</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>
<b>Desviación estándar</b>	0.09	0.03	0.0007
<b>Coeficiente de variación (%)</b>	10.60	2.20	1.10
<b>Recuperación (%)</b>	120.00	93.00	100.00

## GRUPO GERH UTP

Como se observa hay una similitud entre los datos hallados en el presente trabajo y los encontrados por [21]. Lo cual indica que el trabajo tiene una buena correlación estadística y se mantiene dentro los parámetros exigidos para tener una validez estadística óptima [21].

### 4.6 Resultados y análisis de resultados de las muestras analizadas

#### 4.6.1 Resultados y análisis de resultados para el agua (Cd, Pb, Ni y Hg)

Los resultados obtenidos del análisis del agua para el plomo (Pb), en los análisis correspondientes a las matrices analizadas se muestran en la **tabla 17**. Los resultados para el níquel (Ni) y cadmio (Cd) se muestran en el **anexo E** en donde los resultados de todas las muestras fueron no detectables, en la **tabla 18** se muestran los resultados obtenidos para el mercurio.

**Tabla 17:** Contenido promedio de plomo (Pb) en el agua analizada.

Muestra	Muestreo	Tramos	Promedio por tramos (mg/L)
Agua	1	T1	ND
		T2	ND
		TD2	ND
		T3	ND
	2	T1	ND
		TD1	ND
		T2	ND
		T3	ND
	3	T1	ND
		T3	ND
		TD3	ND
	4	T1	ND
		T2	ND
		T3	ND
		TD3	ND

**ND:** No Detectado, la concentración se encuentra por debajo del límite de cuantificación del método.

## GRUPO GERH UTP

**T1:** Tramo 1 del muestreo    **TD1:** Duplicado tramo 1 del muestreo

**T2:** Tramo 2 del muestreo    **TD2:** Duplicado tramo 2 del muestreo

**T3:** Tramo 3 del muestreo    **TD3:** Duplicado tramo 3 del muestreo

**Tabla 18:** Contenido promedio de mercurio (Hg) en el agua.

Muestra	Muestreo	Promedio por muestreo ( $\mu\text{g/L}$ )
Agua	2	ND
	4	4.97

**ND:** No Detectado, la concentración se encuentra por debajo del límite de cuantificación del método.

El contenido de plomo (Pb) en el agua del río Cauca analizada, aunque se consideran como no detectado, se encuentra dentro de los parámetros establecidos en el decreto 3930 de 2010 [15], el cual permite un valor máximo de dicho metal de 0.05 mg/L. De igual manera, los resultados obtenidos para cadmio (Cd) y níquel (Ni) los cuales fueron no detectables por el método utilizado (**ANEXO E, tablas 26 y 27**, respectivamente), por lo que cumplen con los niveles permitidos en el decreto antes mencionado.

Es de resaltar que la concentración de mercurio (Hg) calculada en la cuenca del río Cauca fue de 4.97  $\mu\text{g/L}$ , la cual excede en 2.97  $\mu\text{g/L}$  el límite máximo estipulado en el decreto 3930 de 2010 el cual es de 0.002 mg/L (2  $\mu\text{g/L}$ ) [15].

Los valores reportados para los metales en cuestión en este estudio, coinciden con las concentraciones reportadas en el análisis realizado por [4] las cuales fueron para el níquel (Ni) de (0.00096 a 0.0015) mg/L, un estudio realizado en varios ríos en Nicaragua, reportan valores que se encuentran por debajo del límite de detección del método empleado en el presente estudio, los cuales oscilan para el plomo entre (0.0016 y 0.00705) mg/L; para el caso del cadmio, las concentraciones reportadas en el mismo estudio, se encuentran entre (0.00034 a

## GRUPO GERH UTP

0.00040) mg/L las cuales están, al igual que el plomo, por debajo del límite de detección del método empleado en el presente estudio [4,24]. Las trazas de plomo y cadmio en los tres trabajos coinciden, ya que estos metales se pueden encontrar en el agua por deposición atmosférica, por vertimientos de aguas servidas desde los diferentes asentamientos de población en las riveras de los ríos y por escorrentías.

En el estudio realizado por la Universidad de Los Andes de Colombia, en la región de La Mojana (delimitada por los ríos Cauca, San Jorge y Magdalena) reportó la presencia de mercurio (Hg) en el agua analizada, con una concentración de (0.5 a 6.5)  $\mu\text{g/L}$ ; estas similitudes en los resultados son debidas a la cercanía de ambas regiones y características similares de sus industrias [23].

Otros estudios como el realizado por [24], la concentración de mercurio detectada en muestras de agua de algunos de los ríos estudiados en Nicaragua estuvo entre (0.07 y 0.22)  $\mu\text{g/L}$ , valores que se encuentran por debajo de los obtenidos en el estudio realizado en el río Cauca. Estas diferencias son debidas a los asentamientos mineros en los afluentes del río Cauca.

La presencia de este contaminante en el río, puede deberse a la actividad minera que se realiza en las laderas del río Cauca a lo largo y ancho de su cauce; esto genera una movilización a lo largo de todo el recorrido del río Cauca, lo que permite una dilución del mercurio (Hg) de éste en el municipio de la Virginia.

Otro estudio realizado en dos lagunas de Venezuela, Chacopata y Los Patos, reportan valores para Cd de (3.9 a 5.4) mg/kg y para plomo de (21 a 32) mg/kg; los cuales difieren significativamente con los resultados obtenidos, debido a que, en el caso de los ríos se da una biorremediación natural por su movimiento natural alterando la acumulación en ciertos sectores de éste, a diferencia de las lagunas que permanecen estáticas [25], dando una explicación a la ausencia de éstos metales en las zonas de muestreo estudiadas del río Cauca.

## GRUPO GERH UTP

### 4.6.2 Resultados y análisis de resultados para el Pez (Cd, Pb, Ni y Hg)

En las muestras de peces analizadas (con sus respectivas matrices) no se presenta bioacumulación de plomo (Pb) por parte de la especie *Rhandia Wagne (BARBUDO)*. Sin embargo en el muestreo 3, en el músculo se observa una acumulación de dicho metal, **tabla 19**, esto puede deberse a que toda la materia orgánica presente en dicha muestra no se había degradado por completo lo cual causó una interferencia al momento de la lectura del analito, en la **tabla 20** se muestra la concentración de mercurio hallada en el pez la cual presenta un valor promedio de 75.84 (µg /Kg).

**Tabla 19:** Contenido promedio de plomo (Pb) en las matrices del pez analizado.

Muestra	Muestreo	Matriz	Promedio por matriz (mg/Kg)
Pez	1	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	2	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	3	Músculo	2.9059
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	4	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND

**ND:** No Detectado, la concentración se encuentra por debajo del límite de cuantificación del método.

**Tabla 20:** Contenido promedio de mercurio (Hg) en el pez.

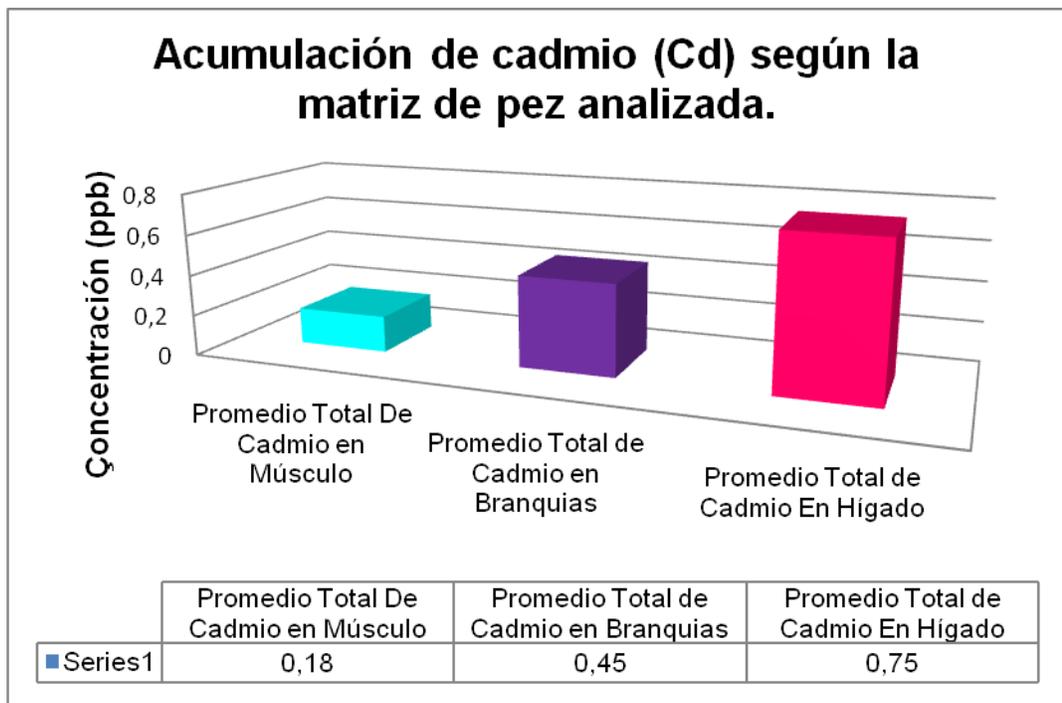
Muestra	Muestro	Promedio por muestro (µg /Kg)
Pez	2	2.66
	4	149.02
<b>Promedio total de concentración de Hg en pez</b>		75.84

## GRUPO GERH UTP

De la misma forma, no se registra concentración de níquel (Ni) en las muestras analizadas (ver **ANEXO E, tabla 28**). Ambos metales cumplen con los límites establecidos según la Unión Europea [16] y los establecidos según la Norma Técnica Colombiana NTC 1443 [26], los cuales son 0.3 mg/Kg y 0.4 mg/Kg respectivamente para el plomo (Pb).

La concentración de mercurio medida en el pez analizado fue de 7.84  $\mu\text{g/Kg}$  (0.076 mg/Kg), valor que está por debajo de los niveles establecidos por la Unión Europea [16] y el estipulado en la norma técnica colombiana NTC 1443 [26], que es de 1.0 mg/Kg y 0.5 mg/Kg respectivamente.

Por otra parte, los resultados obtenidos para cadmio (Cd) (**gráfica 1**) exceden el límite permitido según la Unión Europea [16] y la norma técnica colombiana NTC 1443 [26], el cual es de 0.05 mg/Kg y 0.1 mg/Kg respectivamente, como se observa en la **gráfica 1**.



**Gráfica 1:** Acumulación de cadmio (Cd) según la matriz de pez analizada.

## GRUPO GERH UTP

La variación de la concentración de cadmio (Cd) en cada una de las matrices del pez analizado se presenta en la gráfica 1, siendo el hígado la matriz que presenta la mayor bioacumulación de este metal. La presencia de cadmio (Cd) en el pez, en concentraciones, que inclusive pueden ser consideradas como bajas, puede afectar de manera directa la salud de la población que lo consume como su principal fuente de proteína, ya que éste se encuentra en un lugar importante dentro de la cadena trófica [4].

Al comparar los valores hallados para Pb y Ni que no fueron detectados en el presente trabajo comparándolos contra los valores encontrados por [27, 28], los cuales fueron para Pb (0.94 mg/Kg), Ni (5.83 mg/Kg) y Pb (0.63 mg/Kg), Ni (0.23 mg/Kg); se observa que los peces analizados por ellos tienen una bioacumulación que sobrepasa las normas establecidas por la EPA y el decreto 3930 de 2010, y al contrastar los valores hallados en el presente trabajo se encuentra que en la zona aún no hay una bioacumulación importante de estos metales. Esto debido a que en las zonas donde fueron tomadas las muestras por [27, 28] hay una importante y creciente industria de productos químicos, minera y metalúrgica, en las zonas de influencia del presente trabajo este tipo de industrias no es muy frecuente encontrarlas.

Pero a la misma vez y al comparar el valor de Cd (0.46 mg/Kg) y los valores reportados por [27, 28] Cd (0.026 mg/Kg) y Cd (4.7 mg/Kg), como se observa el promedio de Cd 0.46 mg/Kg hallado en el presente trabajo se encuentra en el límite permitido por la EPA, esto se debió a que por escorrentías de productos químicos de diferentes industrias como fabricas de pesticidas y herbicidas, concentrados, de pilas, etc., es frecuente encontrar trazas y bioacumulación en la fauna de los ríos.

Se observa que hay una bioacumulación que al compararla contra el promedio reportado por [28] este nos indica que se debe tener un especial seguimiento a

## GRUPO GERH UTP

este ya que se encuentra en concentraciones que son perjudiciales para la salud del hombre [27, 28].

Algunos estudios muestran concentraciones de Cd de 44.71 mg/kg y de Pb 9.31 mg/kg, en los peces *C. dearborni*, de las lagunas Los Patos y Chacopata en Venezuela [25], mostrando una bioacumulación mayor que la presentada por la especie *R. Wagne* debido a la naturaleza de las aguas y el tipo de efluentes a la que pertenecen, confirmando que la bio-remediación natural de los ríos evita una bioacumulación mayor que la presentada en cuerpos de agua estáticos.

Comparando la concentración obtenida en este estudio con respecto al realizado por [3] y en el estudio realizado por [4] se tiene que, el valor obtenido para los peces analizados en la cuenca del río Cauca sector la Virginia es mucho menor que los reportados en dichos estudios que se encuentran (0.116 y 0.797)  $\mu\text{g/g}$ , esto debido a la presencia de industria minera aurífera en la zona de estudio.

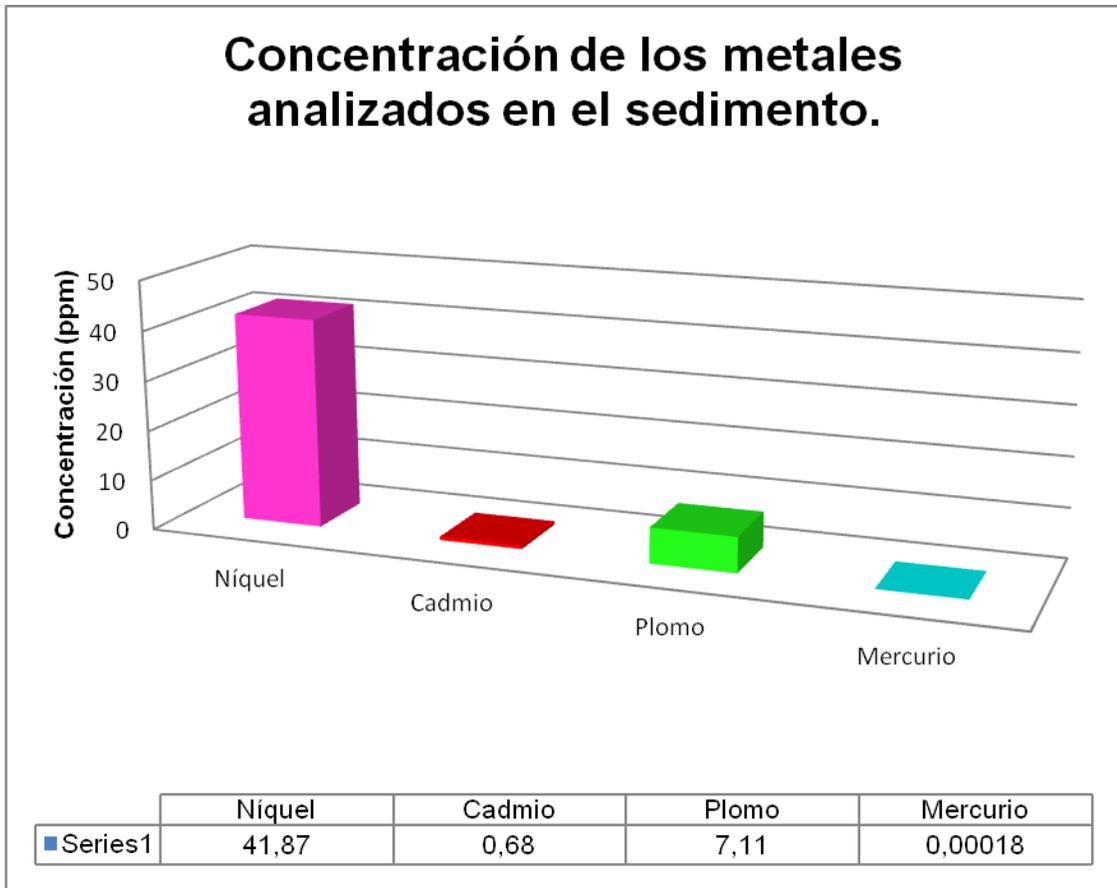
Sin embargo los resultados obtenidos en el río Cauca superan los revelados por [32] que no reportan concentraciones de mercurio en los peces analizados en dicho estudio, estas diferencias son debidas a que ha dichas zonas la influencia industrial y minera son diferentes y esto se ve reflejado en los resultados de ambas zonas.

Las trazas del metal encontradas se deben a la movilización del contaminante en la corriente de agua y que es asimilado por los peces a través de la cadena alimenticia en el medio acuático [4].

Aunque la concentración hallada se encuentre por debajo del límite permitido, no se puede decir que el consumo de este pez por la población, sea del todo inocuo, ya que es conocido que aun en bajas concentraciones, el mercurio puede ser tóxico.

#### 4.6.3 Resultados y análisis de resultados para el sedimento (Cd, Pb, Ni y Hg)

La concentración de plomo (Pb) detectada en los sedimentos del río Cauca fue de 7.11 mg/Kg. Para el cadmio (Cd), la concentración detectada tiene un valor de 0.68, lo cual es un valor bajo. El valor reportado para níquel (Ni) 41.87 mg/Kg como se observa en la **grafica 2**.



**Gráfica 2:** Variación de la concentración de los metales analizados en el sedimento.

Un estudio comparativo sobre los sedimentos realizado en la Universidad de Lucknow, en India, reveló que los ríos Ganges, Yamuna y Gomati (zona conocida por tener influencia de dos sectores industriales y cuatro regiones básicamente urbanas), presentaban concentraciones de metales pesados como Ni entre (35 y 538) mg/kg, Cd entre (0.14 y 114.8) mg/kg, y Pb entre (14 y 856) mg/kg, al

## GRUPO GERH UTP

compararlo con el presente trabajo, se observa cómo ha medida que hay mas industrias químicas alrededor de las fuentes hídricas y una mayor población, se aumenta el nivel de contaminación en las cuencas hídricas como para el río Cauca que posee un impacto industrial menor; estas diferencias pueden deberse a que en la zona donde se realizan los estudios es diferente, demostrando en ambos estudios la influencia de las deposiciones atmosféricas, los cambios climáticos y el factor antropogénico [29].

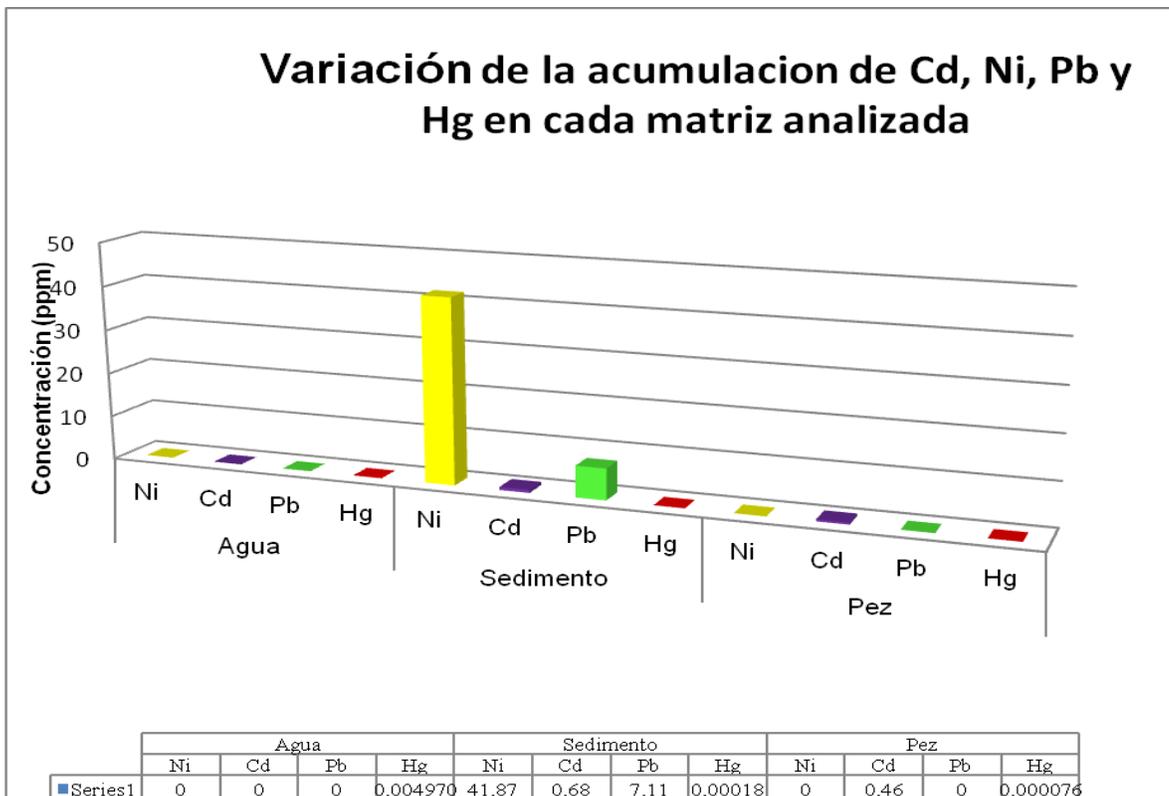
En el estudio realizado por [24], fueron reportados valores entre (28.27 y 42.47) mg/Kg para el caso del plomo; para el cadmio, los valores reportados por estos autores oscilan entre (1.28 y 2.56) mg/Kg. En el estudio realizado por [30], la concentración hallada para Cd fue de (1.54 mg/Kg), Pb (17.99 mg/Kg) y Ni (22.80 mg/Kg). Al comparar los resultados antes mencionados con los del presente trabajo, se observa que la incidencia de las diferentes industrias así como de los asentamientos humanos han tenido una mayor incidencia en la zona del golfo de Cariaco, estado Sucre de Venezuela, que en la cuenca del río Cauca en el municipio de la Virginia.

Al haber asentamientos humanos en la cuenca del río cauca, diferentes industrias como la del niquelado y diferentes fenómenos geoquímicos esto hace factible que se hallen trazas de cadmio y plomo, así como una alta concentración de níquel (41.87 mg/Kg) [4].

La concentración de mercurio (Hg) en los sedimentos analizados fue de 181.97  $\mu\text{g/Kg}$  para el muestreo 4, el cual se encuentra dentro de los valores obtenidos por [4], los cuales oscilan entre (0.120 a 44.651)  $\mu\text{g/g}$  y los resultados obtenidos por [23] que reportó una concentración que varía entre (2.1 a 236)  $\mu\text{g /Kg}$  en la región de La Mojana. Esta concentración puede ser originada por deposición atmosférica, remoción del suelo o la movilización del contaminante desde las fuentes, principalmente por actividades de minería de oro [4].

## GRUPO GERH UTP

En este estudio se observa que el sedimento es un reservorio importante de metales. La importancia en el análisis de los parámetros del sedimento radica en que la toma, bioacumulación y movilización de los metales en este medio es dependiente de varios factores. Se sabe que la arcilla posee cargas eléctricas negativas que ocasiona que la partícula atraiga cationes. Una disminución del contenido de esta reduce la capacidad de intercambio catiónico, lo que genera una baja capacidad de retención de los metales. De igual modo, el descenso en el pH incrementa la solubilidad de los metales. Mientras que un incremento en la salinidad solubiliza los compuestos por la alteración del equilibrio de cambio iónico [31], mostrado en la diversidad de los resultados obtenidos para cada uno de los metales estudiados.



**Gráfica 3:** Variación de la acumulación de Cd, Ni, Pb y Hg en cada matriz analizada.

### 5. CONCLUSIONES

- Las concentraciones de cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb), encontradas en el agua del río Cauca, no exceden los límites permitidos por el decreto 3930 de 2010. El nivel de mercurio (Hg) 4.97 µg/L en el agua del río Cauca, excede, el límite permitido por el decreto 3930 de 2010, lo cual representa un riesgo latente para la salud de los pobladores de la zona, ya que dicha agua no se encuentra apta para consumo humano.
- La bioacumulación de mercurio (Hg), níquel (Ni) y plomo (Pb), no sobrepasan los límites permitidos descritos según la Unión Europea y según lo estipulado en la Norma Técnica Colombiana NTC 1443.

Para el caso del cadmio (Cd) con un promedio de 0.46 mg/Kg presenta una bioacumulación mayor en el pez, lo que genera un peligro de intoxicación latente para las personas que lo consumen. Los cuatro metales (Cd, Ni, Pb y Hg) estudiados están presentes en el sedimento del río Cauca con unas concentraciones de cadmio 0.68 mg/Kg, plomo 7.11 mg/Kg, níquel 41.87 mg/Kg, mercurio 181.97 µg/Kg, lo cual evidencia una contaminación continua del río.

- La técnica analítica de espectrometría de absorción atómica por llama empleada para el análisis de cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb), es adecuada para la evaluación y estudio de dichos metales, mostrando límites de cuantificación de cadmio 0.010 mg/L, plomo 0.060 mg/L, níquel 0.160 mg/L y mercurio 0.002 mg/L, arrojando resultados precisos acerca de la concentración de estos en las matrices analizadas.
- El análisis de varianza de un factor (ANOVA), permite observar las diferencias entre dos métodos de extracción ya que para el plomo el F calculado es 0.84 y el F crítico es de 18.51 donde la hipótesis nula se

## **GRUPO GERH UTP**

descarta y se observa una diferencia en los métodos. La estadística descriptiva permite obtener datos importantes para conocer la precisión y exactitud del método como la desviación estándar (SD), la cual para el níquel en el pez fue de 0.07, el coeficiente de variación en porcentaje (CV) fue de 6.44 y el porcentaje de recuperación del método de 98.66.

**6. RECOMENDACIONES**

- Realizar este estudio en el río Cauca, sector la Virginia en temporada seca, con el fin de observar y comparar el comportamiento de los metales analizados.
- Monitorear el ecosistema en sus diferentes matrices, para mercurio, cadmio, níquel y plomo, al menos una vez al año, para el seguimiento y evaluación de la contaminación.
- Hacer el mismo análisis para otros metales que tengan gran utilización en las industrias aledañas a la cuenca y en especial en la explotación minera.
- Por medio de la Universidad Tecnológica de Pereira y a través de este estudio, informar a los organismos de control ambiental de la región (CARDER) acerca de la contaminación por metales pesados, de la cuenca del río Cauca, sector la Virginia, para que adopten las medidas de control necesarias para evitar un incremento de estos contaminantes en la cuenca.

**7. BIBLIOGRAFIA**

[1] Tu'rkmen A; Tu'rkmen M; Tepe Y; Akyurt I. Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun bay, northern east mediterranean sea, Turkey, food chemistry 91, 2005.

[2] Dhiraj Sud; Garima Mahajan; Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, bioresource technology 99, 2008.

[3] Mancera Rodríguez N; León R J. Estado del conocimiento de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. Departamento de producción animal. Facultad de ciencias agropecuarias. Universidad nacional de Colombia, sede Medellín. Fundación GeoSur. Bogotá, Colombia. Acta biológica Colombiana, Vol. 11 No. 1, 2006.

[4] Marrugo Negrete J. L; Lans Ceballos E. Impacto ambiental por contaminación con níquel, mercurio y cadmio en aguas, peces y sedimentos en la cuenca del rio San Jorge, en el departamento de Córdoba. Centro de investigaciones (CIUC). Universidad de Córdoba. Montería, 2006.

[5] Sandoval García M. C. Corporación autónoma del Valle CVC, Ramírez Callejas C. A., El rio Cauca en su valle alto, un aporte al conocimiento de uno de los ríos más importantes de Colombia. 2007.

[6] Peña Salamanca E. J; Palacios Peñaranda M.L; Ospina Álvarez N. Algas como indicadores de contaminación, primera edición, Universidad del Valle, Diciembre de 2005.

## GRUPO GERH UTP

- [7] Consejo Colombiano de Seguridad, Protección y Seguridad, No 2. Mayo de 1988.
- [8] Stanley E. Manahan. Introducción a la química ambiental. Primera edición, Editorial Reverté S.A.
- [9] Olavarría Contreras Y. A. Determinación de trazas de cadmio en cholga (*Aulacomya ater*), chorito (*mytilus chilensis*) y ostra chilena (*ostrea chilensis*) en la zona de chiloé (hueihue). Valdivia-Chile 2007.
- [10] Calabuig. G. Medicina legal y toxicología. Masson S.A. Sexta Edición. 2005.
- [11] Walton H. F; Reyes J. Análisis químico e instrumental moderno editorial reverté 2005.
- [12] Skoog D. A; Holler F. J; Nieman T.A. Principios de análisis instrumental, McGraw Hill, Sexta edición. 2008.
- [13] Oxford University. Atomic spectroscopy in analytical chemistry. Copyright 2004.
- [14] Environmental protection agency (EPA) United States office of water. Office of science and technology (4304T) national recommended water quality criteria. 2009.
- [15] Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. Decreto 3930 de 2010. Usos del agua y residuos líquidos.
- [16] Alonso A. D. Metales pesados. Revisión septiembre de 2001. Unión Europea. Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios. Catice de Gandía. Secretaría general de comercio exterior. Secretaria de estado de turismo y comercio. 2003.

## GRUPO GERH UTP

[17] World health organization (WHO). Environmental health criteria: 108, nickel. World health organization, Geneva. 1991.

[18] Di Risio C; Cubrellati R; Beita W; Ramírez N; Cordero C; Rovira D; Medina Rodriguez R. Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en mediciones químicas. Castro de Esparza. 2009.

[19] Standard Methods for the examination of water and wastewater. 19 th. Edition. APHA, AWWA, WEF. 1995.

[20] Clesceri. L.S. Standard methods. Examination of water and wastewater. Edition 20 th. 1998.

[21] Gil M. N; Torres A; Harvey M; Esteves J. L. Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la Patagonia Argentina continental. 2006.

[22] Lima Cazorla I; Olivares Rieumont S; Columbie I; De la Rosa Mederos D; Gil Castillo R. Niveles de plomo, zinc, cadmio y cobre en el río Almendares, ciudad Habana, Cuba. 2005.

[23] Prof P de Bievre. Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Copyright LGC (Teddington) Ltd. 1998.

[24] Lacayo-Membreño. J; Sarria-Sacasa. K. Determinación de metales pesados en agua y sedimento del río San Juan y sus principales tributarios, Nicaragua. 1992.

## GRUPO GERH UTP

[25] Toledo J; Chung K. S; Lemus M. Cobre, cadmio y plomo en el pez *C. dearborni*, sedimentos y agua en dos lagunas de Venezuela. Rev. Biol. Trop 48. Supl 1: 225-331, 2000.

[26] Norma técnica Colombiana NTC 1443. Productos de la pesca y acuicultura. Pescado entero, medallones y trozos, refrigerados o congelados. 2009.

[27] Ahumada B. R. Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Pb y Zn) en tejidos de invertebrados bénticos de Bahía San Vicente, Chile. 1994.

[28] Costagliola M; Seigneur G. Júrquiza V. Estudios químicos y bacteriológicos del río Baradero (Argentina): calidad sanitaria del agua y aptitud de los peces para consumo humano. 2003.

[29] Munendra S; Müller G; SINGH I. B. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India.

[30] Martínez G. Metales pesados en sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, Venezuela. 2002.

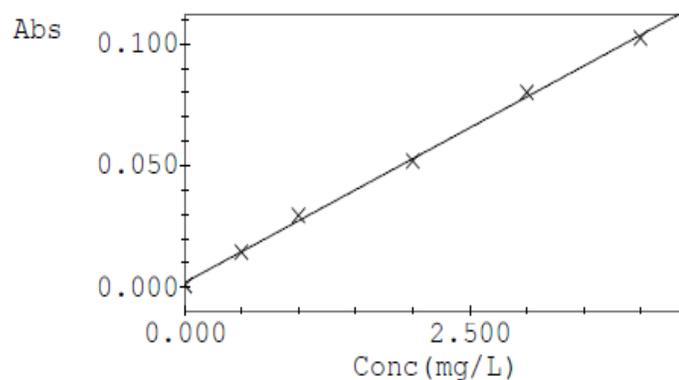
[31] Hernández-García Y; Sosa-Cerecedo M; Moreno M; Alcalá J; Puga S. Evaluación de la contaminación por metales pesados y arsénico en sedimento en embalses del estado de Chihuahua, México. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 2008.

[32] Ramos C. X; Estévez S. L; Giraldo E. Nivel de contaminación por metilmercurio en la región de La Mojana. Departamento de ingeniería civil y ambiental. Centro de investigaciones en ingeniería ambiental (CIIA). Universidad de los Andes. A.A. 4976. Bogotá. Colombia. 2000.

8. ANEXOS

8.1 ANEXO A

Calibration Curve (C# : 03)



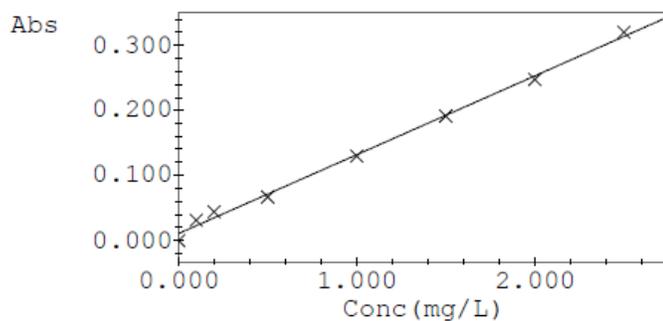
Conc (mg/L)	Abs
0.0000	0.0006
0.5000	0.0145
1.0000	0.0294
2.0000	0.0519
3.0000	0.0802
4.0000	0.1025

$$\text{Abs} = 0.025484 \text{Conc} + 0.0019193$$

$$r = 0.9992$$

Figura 17: Curva de calibración del Ni

Calibration Curve (C# : 03)



Conc (mg/L)	Abs
0.0000	-0.0002
0.2000	0.0444
0.1000	0.0316
0.5000	0.0671
1.0000	0.1297
1.5000	0.1918
2.0000	0.2477
2.5000	0.3202

$$\text{Abs} = 0.12145 \text{Conc} + 0.010621$$

$$r = 0.9979$$

Figura 18: Curva de calibración para el Plomo

## GRUPO GERH UTP

### 8.2 ANEXO B

**Tabla 21:** Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el cadmio (Cd)

Cadmio	Muestra	Promedio Medición	F	Valor crítico para F	Promedio porcentaje de recuperación	Error
Digestión ácida	Sedimento	0.18	47.06	18.51	70.80%	10.02
Calcinación		0.15	47.06		76.00%	22.45
Digestión ácida	Músculo	0.22	54.22		91.45%	8.07
Calcinación		0.15	54.22		57.90%	25.50
Digestión ácida	Branquias	0.21	27.85		90.55%	7.07
Calcinación		0.15	27.85		59.55%	23.90

**Tabla 22:** Análisis de varianza de un factor (ANOVA) para el níquel (Ni)

Níquel	Muestra	Promedio mediciones mg/L	F	Valor crítico para F	Promedio porcentaje de recuperación	Error
Digestión Ácida	Sedimento	1.48	513.28	18.51	84.05	47.65
Calcinación		0.52			65.52	48.41
Digestión Ácida	Músculo	0.80	0.16		95.44	19.65
Calcinación		0.84			93.06	16.03

## GRUPO GERH UTP

### 8.3 ANEXO C

**Tabla 23:** Comparación entre las técnicas de absorción atómica por llama y absorción atómica por horno de grafito para el níquel (Ni).

Muestra	Técnica Analítica	Concentración leída	Concentración teórica	Porcentaje Recuperación (%)
Agua	A.A.H	16.76	15.76 ppb	106.30
Agua	A.A.H	15.26	15.76 ppb	96.80
Agua	A.A.L	0.95 ppm	1.00 ppm	95.19
Agua	A.A.L	0.98 ppm	1.00 ppm	97.56
Sedimento	A.A.L	0.88 ppm	1.00 ppm	79.80
Sedimento	A.A.L	0.80 ppm	1.00 ppm	88.30
Sedimento	A.A.H	523.77 ppb	15.76 ppb	3322.35
Sedimento	A.A.H	541.61 ppb	15.76 ppb	3436.21
Pez	A.A.L	0.85	1.00 ppm	103.37
Pez	A.A.L	0.75	1.00 ppm	87.50
Pez	A.A.H	503.32 ppb	15.76 ppb	3193.28
Pez	A.A.H	528.49 ppb	15.76 ppb	3352.94

A.A.H: Absorción atómica por horno de grafito

A.A.L: Absorción atómica por llama

### 8.4 ANEXO D

**Tabla 24:** Resultados de la estadística descriptiva para cadmio (Cd)

CADMIO					
Muestra	R <sup>2</sup>	Media	Desviación estándar SD	% coeficiente de variación CV	Promedio porcentaje de recuperación
Agua	0.9997	0.16	0.01	9.11	77.43%
Sedimento	0.9997	0.17	0.01	7.92	76.00%
Músculo	0.9997	0.20	0.03	16.71	87.77%
Branquias	0.9997	0.21	0.02	7.63	90.55%

## GRUPO GERH UTP

**Tabla 25:** Resultados de la estadística descriptiva para el níquel (Ni)

<b>NIQUEL</b>					
<b>Muestra</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Media</b>	<b>Desviación estándar (SD)</b>	<b>% coeficiente de variación CV</b>	<b>Promedio porcentaje de recuperación</b>
<b>Agua</b>	0.9979	1.03	0,07	6.87	115.37%
<b>Pez</b>	0.9979	0.81	0.05	6.44	98.66%
<b>Sedimento</b>	0.9979	1.48	0.06	4.06	84.05%

### 8.5 ANEXO E

**Tabla 26:** Contenido promedio de cadmio (Cd) en el agua analizada.

<b>Muestra</b>	<b>Muestreo</b>	<b>Tramos</b>	<b>Promedio por tramos (mg/L)</b>
<b>AGUA</b>	1	<b>T1</b>	ND
		<b>T2</b>	ND
		<b>TD2</b>	ND
		<b>T3</b>	ND
	2	<b>T1</b>	ND
		<b>TD1</b>	ND
		<b>T2</b>	ND
		<b>T3</b>	ND
	3	<b>T1</b>	ND
		<b>T3</b>	ND
		<b>TD3</b>	ND
	4	<b>T1</b>	ND
<b>T2</b>		ND	
<b>T3</b>		ND	
<b>TD3</b>		ND	

## GRUPO GERH UTP

**Tabla 27:** Contenido promedio de níquel (Ni) en el agua analizada.

<b>Muestra</b>	<b>Muestreo</b>	<b>Tramo</b>	<b>Promedio por tramos (mg/L)</b>
<b>Agua</b>	1	T1	ND
		T2	ND
		TD2	ND
		T3	ND
	2	T1	ND
		TD1	ND
		T2	ND
		T3	ND
	3	T1	ND
		T3	ND
		TD3	ND
	4	T1	ND
T2		ND	
T3		ND	
TD3		ND	

**Tabla 28:** Contenido promedio de níquel (Ni) en el pez analizado.

<b>Muestra</b>	<b>Muestreo</b>	<b>Matriz</b>	<b>Promedio por matriz (mg/Kg)</b>
<b>Pez</b>	1	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	2	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	3	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND
	4	Músculo	ND
		Branquias	ND
		Hígado	ND

## GRUPO GERH UTP

### 8.6 ANEXO F

**Tabla 29:** Condiciones instrumentales para la determinación de cadmio, por absorción atómica por llama.

Corriente de la lámpara de bajo (Pico) (mA)	8.00
Longitud de onda (nm)	228.80
Ancho de Abertura (nm)	0.70
Modo de la lámpara	BGC-D2

**Tabla 30:** Condiciones instrumentales para la determinación de níquel, por absorción atómica por llama.

Corriente de la lámpara de bajo (Pico) (mA)	12.00
Longitud de onda (nm)	232.00
Ancho de Abertura (nm)	0.20
Modo de la lámpara	BGC-D2

## GRUPO GERH UTP