

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR.
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMATICA
ESCUELA DE QUIMICA



DETERMINACION DE CROMO (VI) EN LOS EFLUENTES DE LA ZONA
METROPOLITANA DE SAN SALVADOR

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:
DAMARIS MELANY HERRERA TURCIOS

PARA OTORGAR AL GRADO DE:
LICENCIATURA EN CIENCIAS QUIMICAS

ASESORES: Dr. NESTOR GUILLERMO ORELLANA VELADO
MSc. ROSARIO AMANDA RIVAS DE ZEPEDA

CIUDAD UNIVERSITARIA, MARZO DEL 2004

AUTORIDADES VIGENTES

RECTOR:

Dra. MARIA ISABEL RODRIGUEZ

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA:

MSc. FRANCISCO ANTONIO CHICAS BATRES

DIRECTOR ESCUELA DE QUÍMICA:

MSc. ROSARIO AMANDA RIVAS DE ZEPEDA

ADMINISTRADOR ACADEMICO:

Lic. RODOLFO FERNANDO MENJIVAR

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias primeramente a Dios, en quien están escondidos todos los tesoros de la sabiduría y del conocimiento, Col. Cap. 2:3. por haberme permitido culminar una de mis metas y haberme ayudado e iluminado en todo momento.

A mis amados padres y hermanos: por haberme brindado su apoyo, comprensión y confianza en todo momento, gracias por todo, los amo mucho.

A todos aquellos docentes que en alguna manera me apoyaron, motivaron, instruyeron y capacitaron a lo largo de la carrera; en los momentos de dificultad en especial el Lic. Carlos Rolando Velásquez y en memoria a las Lic. Maria Araceli Torres Carvallo y Dra. Rina Guevara de Lara.

A mis compañeros de estudio por su compañerismo a lo largo de toda la carrera.

A los asesores: Dr. Néstor Guillermo Orellana Velado y MSc. Rosario Amanda Rivas de Zepeda por haberme colaborado grandemente en la realización de este trabajo y por su paciencia, comprensión; apoyo incondicional.

Y a todas aquellas personas que me brindaron ayuda y colaboración para la realización de este trabajo.

INDICE.

I.- RESUMEN	1
II.- INTRODUCCIÓN	2
III.- OBJETIVOS	4
IV.- FUNDAMENTO TEORICO	6
4.1.- Características físico-químicas del cromo.	7
4.2.- Fuentes de cromo	7
4.3.- Efectos de cromo en el ambiente	8
4.4.- Efectos de cromo en la salud	9
4.5.- Tipos de exposición al cromo	10
4.6.- Normativa referente al control de vertidos industriales	11
4.6.1.- Parámetros legales de aceptación	12
4.7.- Problema nacional	13
4.8.- Casos de contaminación producidos por vertidos industriales de cromo (VI) en otros países.....	14
V.- PARTE EXPERIMENTAL	17
5.- Validación del método	18
5.1.- Rango lineal	18
5.2.- Precisión	20
5.3.- Exactitud	23
5.4.- Límite de detección	24
5.5.- Límite de cuantificación	25
5.6.- Material y equipo	25
5.7.- Reactivos	26
5.8.- Metodología	26
5.8.1.- Descripción del método.....	26
5.8.2.- Equipo utilizado	28
5.8.3.- Tratamiento de la muestra	28
5.8.4.- Procedimiento	28
5.8.5.- Cuantificación de la muestra	29
VI.- RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	31
6.1.- Espectro de absorción del complejo difenilcarbocida –cromo	32
6.2.- Curva de calibración	33
6.3.- Resultados de los parámetros de validación	32

6.3.1.- Linealidad	34
6.3.2.- Repetibilidad	36
6.3.3.- Error o exactitud	38
6.3.4.- Límite de detección	39
6.3.5.- Límite de cuantificación	40
6.4.- Cuadro resumen de los valores experimentales de los parámetros de validación del método	41
6.5.- Muestreo	41
6.6.- Cuantificación de las muestras.....	42
6.7.- Comparación de las curvas de calibración	43
VII.- CONCLUSIONES	45
VIII.-RECOMENDACIONES	48
IX.- BIBLIOGRAFÍA	50
X.- ANEXOS	54
10.1.- Preguntas más frecuentes acerca de los efectos de cromo en la salud	55
10.2.- Funciones del cromo en el organismo	58
10.3.- Breve caracterización del cromo en el medio ambiente	60

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLA 1: Efectos en la salud humana producidos por ingestión de cromo	9
TABLA 2: Daños que puede producir el contacto con cromo	10
TABLA 3: Consecuencias producidas por la inhalación de cromo	10
TABLA 4: Información referente a la recolección de las muestras	30
TABLA 5: Resultados de la medición de las absorbancias de las soluciones estándar de cromo (VI)	34
TABLA 6: Datos utilizados para la determinación de la linealidad del método de la difenilcarbacida	35
TABLA 7: Datos de las curvas de calibración.....	36
TABLA 8: Resultados obtenidos de los análisis de varianza para la repetibilidad del método.....	38
TABLA 9: Datos y cálculos efectuados para la exactitud del método.....	39
TABLA 10: Valores experimentales calculados límite de detección	40
TABLA 11: Datos experimentales calculados y los datos utilizados para cálculo límite de cuantificación.....	41
TABLA 12: Valores experimentales de los parámetros de validación.....	41
TABLA 13: Concentraciones experimentales de los muestras.....	43
TABLA 14: Propiedades químicas del cromo.....	62
FIGURA 1: Mecanismo de reacción de la difenilcarbacida-cromo	27
FIGURA 2: Espectro de absorción del complejo difenilcarbacida cromo	32
FIGURA 3: Curva de calibración	33
FIGURA 4: Gráfico de la relación absorbancia / concentración	36
FIGURA 5: Comparación de las curvas de calibración normal y adición estándar	44

I.- RESUMEN

El cromo es uno de los metales pesados más utilizados en diferentes tipos de industrias. En curtiembre, el cromo (VI) es muy utilizado para conferir al cuero alta estabilidad y propiedades de flexibilidad. No obstante su utilidad industrial, presenta la desventaja de producir daños en la salud humana; en las vías respiratorias, llega hasta perforar el tabique nasal; en el hígado y riñones el cromo (VI) les afecta su metabolismo.

El agua utilizada en los diferentes procesos industriales es vertida continuamente a los mantos de agua más próximo a las industrias. Estas aguas, denominadas aguas residuales contienen considerables cantidades de contaminantes constituidos tanto de desechos orgánicos como inorgánicos, la mayoría de los cuales son de alto riesgo para el medio ambiente y principalmente para el cuerpo hídrico, ya que altera las características del agua impidiendo su uso.

Conscientes de la magnitud del problema, se determina en esta investigación la concentración de cromo en aguas de los ríos de la zona metropolitana de San Salvador, en los que se hacen vertidos industriales; muestreando para ello, agua de diferentes puntos cercanos a las industrias que utilizan este metal en su proceso de producción y posteriormente se realizó la determinación de la cantidad de cromo (VI) presente utilizando la técnica de espectrofotometría visible.

Como una etapa previa al análisis de las muestras, se validó la metodología para conocer las prestaciones analíticas ofrecidas por ésta y para su uso posterior en el laboratorio de investigación de la Escuela de Química.

II.-INTRODUCCION

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta; a pesar de ello, la que se utiliza para consumo humano es un bien escaso y que muchos no la consumen con la calidad suficiente, debido al aumento creciente de la población mundial y a la relativamente poca disponibilidad de este preciado bien, ya que el agua dulce está en una proporción que no llega al 0.5% del agua total presente en la biosfera. El problema es aún mayor, si se toma en cuenta que una buena proporción está contaminada por el vertido indiscriminado de residuos generados por la actividad del hombre en centros urbanos e industriales. Esto hace que la disponibilidad de agua potable se reduzca y que se tenga que recurrir a costosos métodos de tratamiento para extraer los residuos para evitar daños directos en la salud humana e indirectos en el ecosistema .

De hecho, el agua de ríos y torrentes es un vehículo de transporte de los residuos, de tal manera que si no se depuran, tienen como destino final, el océano. En realidad actualmente, uno de los medios que dispone el hombre para deshacerse de los residuos que genera es el mar, el cual también tienen sus mecanismos biológicos y fisicoquímicos de autodepuración, de tal forma que admite en su seno, un cierto aporte de residuos sin perjudicar el equilibrio ecológico. No obstante, su capacidad tiene un límite y sobrepasado éste, se originan desequilibrios en el ecosistema, lo que ocasiona problemas graves.

El rápido desarrollo industrial que ha tenido lugar en el mundo civilizado en los últimos 50 años, está originando la producción de una alarmante cantidad de residuos, muchos de los cuales son vertidos directamente a los ríos, con el fin de diluirlos y dispersarlos. Ello ha traído como consecuencia que en la actualidad, se pueda encontrar una gran variedad de sustancias químicas en el ambiente.

Dentro de los contaminantes arrojados a los mantos de agua están los diferentes compuestos de cromo, considerados como recursos no renovables de gran utilidad para el desarrollo de los países; además, en su forma trivalente constituye un elemento esencial para los mamíferos superiores.

Ya que es muy difícil evitar el uso del cromo y de sus derivados, es importante tomar en consideración la salud de los hombres quienes que trabajan con estos

compuestos y preocuparse por saber a dónde van ha desembocar los desechos, y así como a quién y a cuantos individuos podría afectar.

En El Salvador, aunque ya se cuenta con una legislación medioambiental que regula los vertidos industriales, aún no funciona la vigilancia de las descargas tóxicas realizadas a los efluentes. Las diferentes industrias, como aquellos que trabajan en el curtido de pieles, no realizan un tratamiento adecuado de las aguas vertidas, debido al costo de la inversión que debe hacerse para tales fines. Esto provoca un vertido que poseen, en la mayoría de los casos, cantidades de cromo (VI) superiores a las permisibles por diferentes normas nacionales e internacionales. Por tanto, se hace necesario el estudio de los diferentes mantos de agua para determinar la cantidad de cromo presente.

Con este estudio se busca proporcionar información que permitan analizar y evaluar el daño que este tipo de industrias produce al Medioambiente, debido a su ineficiente o inexistente sistema de tratamiento de las aguas residuales vertidas al Medioambiente.

El presente trabajo está dirigido al estudio de la cuantificación del cromo (VI) en aguas de la zona metropolitana de San Salvador, enfocándose en aquellas donde se ubiquen industrias que lo utilizan para el proceso de producción. Para ello se hizo un muestreo selectivo de los efluentes de la zona metropolitana de San Salvador, en los que se hacen descargas de desechos provenientes de las industrias, analizando las muestras tomadas por espectrofotometría ultravioleta visible.

III.-OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar el contenido de cromo (VI) en muestras de aguas de los efluentes de la zona metropolitana de San Salvador utilizando técnicas de espectrofotometría visible.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1 Optimizar la metodología de la difenilcarbocida para la determinación de cromo (VI) mediante espectrofotometría visible.
- 2 Validar la metodología de la difenilcarbocida para la determinación de cromo (VI) en agua.
- 3 Determinar cromo (VI) en aguas de los ríos de la zona metropolitana de San Salvador.

IV.-FUNDAMENTO TEORICO

4.1- CARACTERISTICAS FISICO QUIMICAS.

El cromo considerado habitualmente como “puro” es de color blanco brillante, quebradizo, y tan duro que raya el vidrio. Pero el cromo “purísimo” obtenido en condiciones especiales, libre de impurezas, no es duro ni quebradizo, sino dúctil, por lo que la dureza y fragilidad se consideran que son debidos a pequeñas impurezas de oxido, carburo o nitruro.

Descubierto por el químico Vauquelin en 1797, le dio el nombre de Chrome, que procede del griego Chroma, que significa color, en atención a que todos los compuestos conocidos de cromo, sólidos o en disolución son coloreados.

El cromo hexavalente (VI), es más tóxico que el cromo trivalente (III), hallándose este último en la cromita que es la única fuente mineral, pero que al oxidarse se convierte en cromo (VI).

El cromo no se encuentra en su estado natural en forma pura. Originando compuestos cromosos, crómicos y cromatos (dicromatos), respectivamente. Presenta gran resistencia a la corrosión y se utiliza extensamente para chapar otros metales y endurecer el acero, y en combinación con otros elementos, para formar compuestos coloreados.

Es muy resistente a la acción de los agentes atmosféricos. La mayor parte de las aplicaciones del cromo radican en esta resistencia a los agentes físicos y químicos (aceros especiales, recipientes para productos químicos corrosivos, etc.)

Los compuestos de cromo desempeñan funciones conocidas en los procesos vitales de algunos organismos e incluso, se ha encontrado trazas de cromo en plantas y animales, y existen pruebas de que este elemento puede ser importante en la nutrición humana, especialmente en el metabolismo de los carbohidratos. Algunos investigadores estiman que la ingesta diaria adecuada y segura de cromo oscila entre 0.1 y 0.2 mg. por día, lo que depende de la edad del individuo. No obstante, los seres humanos expuestos a compuestos de cromo hexavalente en cantidades superiores a las normales presentan serios daños en su salud.

4.2.- FUENTES DE CROMO.

4.2.1- Fuentes Naturales: la fuente natural lo constituye principalmente las erupciones volcánicas que lo esparcen por toda la corteza terrestre por lo que ha estado presente en

el aire, suelo y agua del planeta. En el agua dulce se encuentra en concentraciones que oscilan entre 0.1-6 µg/L; en el agua de mar entre 0.2-50 µg/L y en el suelo entre 3-1500 mg/Kg.

Los únicos minerales de cromo de interés son: la cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$), y la crocoita (PbCrO_4). Como impureza, el cromo se encuentra en gran número de minerales y de rocas a los que da colores típicos, como el crisoberilo, esmeralda, granate, anfíboles, piroxenos, algunos talcos, etc.

4.2.2- Fuentes Antropogénicas: las principales constituyen la extracción de cromo a partir de la cromita y su utilización en las actividades de las industrias químicas, colorantes, pigmentos, plaguicidas, el cromado eléctrico o galvanoplastia, curtido de pieles y cuero, como mordientes en tejido de telas, en la conservación de la madera, linóleo, fungicidas, fertilizantes, detergentes, colorantes de gemas sintéticas, colorantes de vidrio, etc. Desde el punto de vista comercial las fuentes más importantes de metales son minerales de óxido, sulfuros o carbonatos.

El cromo se usa extensivamente en la industria para hacer aleaciones, refractarios, catalizadores, óxido de cromo y sales de cromo. El óxido de cromo se usa para producir ácido crómico en la industria de electrocubrimiento. Las sales de cromo se emplean en pinturas y en laboratorios para producir soluciones de limpieza.

4.3.- EFECTOS DE CROMO EN EL AMBIENTE.

El cromo es un mineral considerado como recurso no renovable, muy útil para el desarrollo de los países, además en su forma trivalente constituye un elemento esencial para los mamíferos superiores. Como se ha visto, el mal uso y los desechos que aún no se sabe dónde y como eliminarlos sin causar daños a los organismos son los que han puesto en peligro a las personas tanto por exposición ocupacional, como ambiental.

En el caso específico de los procesos en las tannerías, las aguas residuales cuando son descargadas al cuerpo receptor, ocasionan efectos negativos en la vida acuática y en los posibles usos de ellas. El cuerpo de agua ya contaminado disminuye su valor de uso como agua potable y para fines agrícolas e industriales. Además, afecta la vida acuática, ya que disminuye el oxígeno disuelto.

Por otra parte si el uso de cromo es indispensable, los costos de tratamiento de los vertidos para evitar la contaminación del cuerpo receptor, se tornan muy elevados.

En las corrientes superficiales los afluentes también son afectados por que causan un efecto bio-molecular. En las aguas subterráneas puede producir un aumento de salinidad y los olores emanados de los afluentes producen contaminación atmosférica.

4.4.- EFECTOS DE CROMO EN LA SALUD.

El cromo en cantidades mínimas es un elemento indispensable para la nutrición humana. Generalmente se acepta que los elementos esenciales al ir aumentando su concentración, primero tienen un efecto biológico, luego un efecto farmacológico y por último un efecto tóxico posiblemente letal.

Esto ha adquirido especial relevancia en tiempos recientes, el cual implica cada vez una mayor producción de subproductos y desechos industriales; desgraciadamente, las propiedades tóxicas de éstos han sido reconocidas a través de la deplorable experiencia del deterioro de la salud o la muerte de grupos de individuos. En nuestro país existe poca o ninguna información referente a enfermedades por intoxicación causada por metales y muy poca investigación sobre el impacto de contaminantes en la salud humana y la biota. Es muy difícil diagnosticar un exceso leve de algún elemento, ya que los síntomas son muy parecidos a los de un déficit energético en la dieta; los más comunes son una pérdida de apetito y un crecimiento subnormal.

Envenenamiento por cromato causa desórdenes en la piel y daños en los riñones. La forma altamente tóxica de este metal es la hexavalente. Tiende a actuar sinérgicamente con otros tóxicos, y se le considera potencialmente carcinógeno. Se recomienda su ausencia total en aguas potables. El criterio permisible para el agua potable es de 0.05 mg/L.

En la tabla N° 1 se presentan los principales desórdenes ocasionados por la ingesta de cromo. Como puede observarse, los daños ocurridos en este están principalmente relacionados con el sistema digestivo⁽²⁷⁾.

TABLA N° 1: Efectos en la salud humana producidas por ingestión de cromo (VI).

<i>EFECTOS</i>
Irritación gastrointestinal.
Úlcera gastrointestinal.
Hepatitis.
Nefritis.
Erosión y color amarillo de los dientes.

En la tabla N° 2 se incluyen los principales problemas a nivel dérmico producidas, por contacto con soluciones de cromo (VI).

TABLA N°2: Daños que puede producir el contacto con cromo.

EFFECTOS
Dermatitis.
Llagas en piernas y glúteos.
Ulceras de dedos, uñas y articulaciones.

En la tabla N° 3 se pueden observar los principales desordenes en diferentes órganos asociados en el sistema respiratorio cuando se inhalan compuestos de cromo

TABLA N°3: consecuencia producidas por inhalación de cromo.

EFFECTOS.	Dolor nasal
Rinitis	Ulcera nasal
Laringitis	Perforación del tabique nasal
Bronquitis	Fibrosis pulmonar
Alteración del olfato	Cáncer de pulmón
Hemorragia nasal	Ausencia de dolor

En El Salvador, el cromo y sus sales se emplean en la industria de electrocubrimiento, tenería y otros. En la elaboración de electrodos para soldadura en acero inoxidable se usa cromo 20 %.

4.5.- TIPOS DE EXPOSICION AL CROMO.

a) Ocupacional: incluye a personas que trabajan en minas de las que se extrae este mineral, en industrias y fábricas que lo procesan así, como en la producción de tuberías.

b) Ambiental: incluye a los organismos que viven en ecosistemas acuáticos y terrestres en donde se desechan vertidos de cromo y también a los que ingieren el cromo (VI) a través de alimentos y agua contaminada.

Los límites legales de vertidos a sistemas de riego de cromo hexavalente; marcados por El Ministerio de Medio Ambiente son de 0.1 mg/L. Mientras que los límites legales para el cromo (III) son de 4 mg/L.

4.6.- *NORMATIVA REFERENTE AL CONTROL DE VERTIDOS INDUSTRIALES.*

El problema de las descargas no tratadas de los desechos industriales, por ejemplo el caso de las tenerías, no es reciente. La localización de éstas cerca de quebradas o ríos, permite el uso excesivo de los cuerpos hídricos como receptores de las descargas, que no son capaces de autodepurarse.

Art.1.- El reglamento tiene por objeto velar por que las aguas residuales no alteren la calidad de los medios receptores, para contribuir a la recuperación, protección y aprovechamiento sostenible de recurso hídrico respecto de los efectos de la contaminación.

Art.2.- La disposiciones del reglamento serán aplicables en todo el territorio nacional, independientemente de la procedencia y destino de las aguas residuales; Sin perjuicio de las normas contenidas en la ley del Medio Ambiente, en lo sucesivo la ley, y sus demás reglamentos.

Art.7.- toda persona natural o jurídica, pública o privada, titular de la obra, proyecto o actividad responsable de producir o administrar aguas residuales y de su vertido en un medio receptor, en lo sucesivo denominada el titular, deberá instalar y operar sistemas de tratamiento para que sus aguas residuales cumplan con las disposiciones de la legislación pertinente y este reglamento.

Art.9, - Los titulares deben elaborar y presentar al Ministerio informes operacionales de los sistemas de tratamiento de aguas residuales y de las condiciones de sus vertidos, que reflejan la frecuencia del muestreo, conforme a lo estipulado en los Art.16, 19 y 25 de este reglamento.

Además, pueden encontrarse artículos relacionados, en la Constitución de la República de El Salvador, enero del 2003, entre los que podemos citar:

Art. 60, - En todos los centros docentes, públicos, privados, civiles o militares, será obligatorio la enseñanza de “La conservación de los recursos naturales”.

Art.65.- Establece que la salud de los habitantes de la República, constituye un bien público y que, el Estado y las personas, están obligadas a velar por su conservación y reestablecimiento. Por tanto, el estado, tiene la potestad y a la vez, la obligación de regular el uso de los recursos naturales y del Medio Ambiente, a fin de no poner en peligro la salud de los habitantes; y esto, por su parte al relacionarse con los recursos y el medio circundante, deben de hacerlo de forma tal, que no conlleve un riesgo y así

evitar que por imprudencia, abuso o culpa, su salud pueda deteriorarse. Por esta vía nos podemos adentrar al vasto campo de la preservación de nuestro Medio Ambiente.

Art.117- Se declara de interés social la protección, restauración, desarrollo y aprovechamiento de los recursos naturales. El estado creará incentivos económicos y proporcionará la asistencia técnica necesaria para el desarrollo de programas adecuados. Estas normativas han sido ignoradas, lo que ha permitido que el problema de contaminación de aguas a llegado a los límites intolerables.

Nuestro país posee un nivel de pobreza que alcanza porcentajes altos, debido a esto los asentamientos de pobladores en las riberas de los ríos y quebradas son numerosos y agudizan el problema de posibles enfermedades debido a las constantes descargas y niveles altos de contaminantes orgánicos y inorgánicos. Además, no será difícil encontrar en los predios de estos habitantes cultivos de hortalizas que luego consumirán o comercializarán, es por ello la necesidad de controlar más eficazmente este problema.

Como puede verse la posible solución está contemplada en la normativa citada, pero se hace necesario buscar la forma que permita minimizar la potencialidad de contaminación que representan, en este caso, las industrias que utilizan cromo para sus procesos de producción.

4.6.1.- Parámetros legales de aceptación.

Según los apuntes sobre las aguas negras elaborados por el Ministerio de Salud conjuntamente con la Cooperación Italiana⁽¹⁰⁾ están reguladas algunas características físico-químicas que deben cumplir los vertidos provenientes de las tenerías. Como observación es de hacer notar que este tipo de vertidos no debe ser utilizado para irrigación. Entre los parámetros regulados se tienen:

1- Caudal específico de agua descargada.

100-140m³ por toneladas de pieles gruesas saladas y húmedas.

2- Contaminantes presentes y parámetros típicos.

a-) Color, olor, sustancias sólidas, grasas.

b-) sustancias sedimentables; 2-4 mg/L.

c-) Sustancias en suspensión: 1000-1500 mg/L.

d-) pH: 9.5-11.

e-) contenido de cromo (VI) = 0.05 mg

3- Población equivalente:

*1250-1760 habitantes por toneladas de pieles gruesas saladas y húmedas.

4.7.-PROBLEMA NACIONAL.

En El Salvador una de las industrias que utiliza cromo en sus procesos de producción es la curtiembre también llamada tenería. Cuando todos los procesos eran de tipo artesanal o manual, debido al poco avance industrial y al desconocimiento de sustancias químicas solo se utilizaban productos de origen vegetal u orgánicas como los *taninos*. éstas sustancias por ser de naturaleza orgánica se degradan fácilmente, lo que producía poca contaminación en el ambiente.

Debido a que las tenerías tenía producciones bastante modestas, era mínima la preocupación por buscar una manera de evitar o controlar la contaminación que producían.

Al pasar el tiempo, estas industrias fueron creciendo; alguna de ellas se modernizaron utilizando maquinaria y productos químicos modernos, como las sales de cromo, que sustituyen a los taninos en el proceso de curtido de pieles. Actualmente estas sales son utilizadas en casi todas las tenerías debido a que presentan ciertas ventajas con respecto a los taninos, entre ellas, se puede mencionar que se consiguen fácilmente en el mercado y que relativamente se usan en poca cantidad.

El avance alcanzado por estas industrias con la implementación de sustancias químicas, en este caso las sales de cromo, trae unido la desventaja de que dichas sustancias no se biodegradan y que además en cantidades superiores a las permitidas se vuelven tóxicas para la salud, motivo por el cual es necesario hacer un tratamiento a las aguas que son vertidas, a los procesos a fin de evitar la contaminación de cuerpos receptores por las industrias que están cerca de los ríos, ya que contienen cromo excedente. El territorio Salvadoreño esta regado por una gran cantidad de ríos de variada longitud y diferente caudal, los cuales son aprovechados en distintas formas para el progreso del país.

Para caracterizar el grado de dependencia que tiene el país de los recursos hídricos, basta considerar la base poblacional demandante y su dinámica.

El Salvador es un país dependiente de las actividades agropecuarias, por lo que la producción de bajo riesgo se constituye en un mecanismo estratégico para afrontar las

necesidades alimentarias y de otros productos demandantes por el desarrollo económico y social.

La contaminación de los ríos ocurre principalmente por los vertidos domésticos e industriales sin tratamiento y el encurrimiento de materiales y productos químicos de las calles y tierras agrícolas.

Los desechos industriales contribuyen a la reducción del oxígeno disuelto en el agua y son una fuente de tóxicos, de las cuales existe poca información sobre tipos, niveles de toxicidad y efecto sobre la población. Sin embargo, es posible obtener una idea de la magnitud y distribución de la contaminación existente utilizando medidas tomadas de diferentes ubicaciones. La atención se fija en la contaminación de las descargas de fábricas y de alcantarillados.

Sin embargo, otra fuente crítica, es la contaminación por disposición individual, tales como: La disposición de aceites de motor, químicos de limpieza en la casa, productos agrícolas y otros que son lavados por las lluvias. En muchos casos no sólo es afectada el agua superficial, sino también el agua subterránea que llega a ser contaminada de varios químicos.

4.8.- CASOS DE CONTAMINACION PRODUCIDOS POR VERTIDOS INDUSTRIALES DE CROMO (VI) EN OTROS PAISES.

A continuación se presentan algunos estudios que relacionan los efectos nocivos de cromo (VI) para la salud humana.

8.1-CASO I (año 1960)⁽³¹⁾.

La intoxicación ocurrida en Tokio, Japón en 1960 se debió que la industria Nipona Chemical Co, vertió desechos no reducidos de cromo hexavalente en zonas donde después se edificarían campos recreativos, escuelas, y otros. En ese año se empezaron a presentar casos de cáncer de pulmón en los obreros, perforaciones del tabique nasal y ausencia de dolor y lo relacionaron esto con la exposición a polvos que contenían cromo. Murieron 30 personas y 200 más fueron declaradas incurables.

8.2-CASO II (año 1976)⁽³¹⁾.

En 1976 la industria Cromados de México para eliminar sus desechos de cromo (óxido crómico) los regaló para tapar los baches de la comunidad de la población de lechería Tultitlan, Estado de México.

Además infiltró a sus afluentes líquidos a través de un pozo en los terrenos de su propia industria junto con los humos de su chimenea hizo de este pueblo un lugar donde el cromo hexavalente se adhería a la piel, se ingería en el agua potable, se consumiera en la fauna y flora y se respirara a cada momento como resultado murieron varias personas, con llagas, perforaciones del tabique nasal y cáncer de pulmón.

8.3-CASO III (año 1999)⁽⁹⁾.

Este estudio evaluó a una población representativa de trabajadores de tenerías en la ciudad de León, Guanajuato, sobre la incidencia de rinitis, enfermedad que se presenta en la mucosa de la de la vía respiratoria y se caracteriza por irritación y obstrucción nasal, inflamación de los senos paranasales y dolor de cabeza constante.

La población en estudio (137 individuos) mostró rinitis crónica en un 44.5% verificado a través del análisis microscópico y apoyado con la historia clínica de cada paciente. La información obtenida indica que el 8.07 % de ellos pueden estar presentando daños en el tejido renal a causa de la exposición a polvos de cromo.

8.4-CASO IV (año 2002)⁽¹⁶⁾.

Los vertidos contaminantes al Río Segura, España o a sus sistemas de riego están provocando graves enfermedades a los ciudadanos, según denuncian los distintos colectivos de defensa del Segura. Por su parte, las gestiones que se están practicando desde el Juzgado número 6 de Orihuela, que investigan las causas de la contaminación del cause fluvial, confirman cada vez más estas denuncias, sobre todo después de haberse comprobado que algunas empresas de la Vega Baja están vertiendo un metal altamente cancerígeno (cromo (VI)) a sistemas de riego, cuyas aguas son posteriormente utilizadas para el riego de hortalizas.

En este sentido y según expertos consultados por este medio, el cromo hexavalente puede pasar a la cadena alimenticia de las personas tras consumir productos regados con este tipo de aguas.

Informe en poder del Juzgado número 6 de Orihuela demuestran la existencia en los vertidos a sistemas de riego de 8·7 mg/L de cromo hexavalente mientras que, según la comisión Pro-Río de Orihuela, los límites marcados por el Ministerio de Medio Ambiente para los vertidos de este metal son de 0·1 mg/L.

Así mismo, según los informes judiciales, se ha detectado cromo (III), menos tóxico, pero que presenta unos niveles de 34·1 mg/L mientras que los límites legales son de 4 mg/L.

***V.- PARTE EXPERIMENTAL.
(METODOLOGIA)***

5.- VALIDACION DEL METODO.

La estadística univariante básica tiene muchas aplicaciones en el tratamiento de datos analíticos. Una aplicación muy importante es la validación de métodos analíticos. Una vez que el método ha sido desarrollado, debe ser validado. Para ello es necesario verificar que los criterios utilizados sean certeros, seguros y confiables.

Validar un método de análisis es verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos establecidos por el usuario. Estos requisitos se denominan parámetros de calidad o características significativas del método.

Cuando se valida un método hay que considerar ciertos criterios típicos como: el rango lineal, la precisión, la exactitud, el límite de detección, el límite de cuantificación y otros. A continuación, se presentan los conceptos relacionados con cada uno de los parámetros de calidad fundamentales para validar un método analítico, como también las expresiones para su determinación.

5.1.- RANGO LINEAL

Se refiere a la característica del método para aportar resultados, ya sea en forma directa o después de una transformación matemática, que sean directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un rango determinado.

El estudio del rango lineal, es un estudio de regresión. Este parámetro se determina por medio de un cálculo de regresión lineal, utilizando un tratamiento matemático de los resultados contra la concentración (por ejemplo, el método de mínimos cuadrados)

Permite verificar que la relación entre las cantidades introducidas en el sistema de medición y la respuesta instrumental es una recta que debe pasar por el origen.

En la práctica se hace una curva de calibración de extensión variable, con la especie en estudio,.

Los valores experimentales (x = concentración [valor no aleatorio fijado por el técnico] y (y = respuesta)) se registra en una gráfica. Permite trazar la recta de regresión que puede ser la recta de calibración, si la relación concentración respuesta es una recta. La ecuación de la recta es del tipo $y = mx + b$ y se puede calcular a partir de las siguientes ecuaciones.

$$m = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{N}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}$$

Donde:

m = pendiente.

$$b = y - mx = \frac{\sum y}{N} - m \frac{\sum x}{N}$$

Donde:

b= intercepto.

El cálculo de la ecuación de la recta puede completarse mediante el cálculo del coeficiente de correlación r.

Este coeficiente es el reflejo de la proporcionalidad de la relación entre dos caracteres cuantitativos (concentración y respuesta). Se calcula a partir de la expresión siguiente:

$$r = \frac{\sum x^2 - \frac{\sum x \sum y}{N}}{\sqrt{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}\right) \left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N}\right)}}$$

en donde:

Y= coeficiente de correlación.

x= la concentración del analito.

y= absorbancia.

N= número total de datos.

La determinación del coeficiente de relación “r” no permite por si sola verificar si la representación concentración-respuesta corresponde a una recta. El cálculo de este coeficiente sólo es interesante para verificar la presencia de una relación entre dos variables y no para definir la linealidad de un sistema de manera absoluta.

Otro método para verificar la linealidad de la respuesta, consiste en calcular el coeficiente de variación del factor de respuesta de la recta de regresión. El factor de respuesta es la razón respuesta/concentración. Si esta relación en una zona determinada

es una recta, el factor de respuesta será constante cualesquiera que sean los valores de los pares concentración-respuesta

El valor bajo de este coeficiente de correlación permite afirmar casi con certeza que la representación concentración respuesta es una recta.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100.$$

Donde:

CV = coeficiente de variación.

S = desviación estándar

\bar{X} = media.

5.2.- PRECISION

La precisión representa la calidad de concordancia entre las distintas mediciones de una misma muestra en condiciones determinadas. Se utilizan términos especiales para designar cada tipo de evaluación de la precisión en función:

- ◆ La distribución de las mediciones en el tiempo.
- ◆ La del técnico.
- ◆ De las condiciones de operación.

Tradicionalmente en análisis se dice que un método es preciso cuando da lugar a una serie de resultados con valores pequeños de la relación desviación estándar/media (desviación estándar relativa, RSD, y el coeficiente de variación, CV). En caso contrario el método no es preciso. Por tanto, cuando hablamos de precisión nos referimos exclusivamente al error aleatorio. En cambio, el error sistemático es el que produce una desviación en determinado sentido, positivo o negativo, respecto al valor esperado.

De acuerdo con las condiciones de operación, también podemos decir que la precisión es la medida de la reproducibilidad de todo el método (incluyendo muestreo, preparación de muestras y análisis) bajo condiciones de operación normales. Como también, la repetibilidad corresponde a la expresión de la precisión cuando se reúnen las mejores condiciones de operación posible.

La precisión esta determinada por el uso del método con una muestra, con un número suficiente de corridas como para obtener resultados estadísticos validos (entre seis y diez corridas

Expresiones de la precisión

Cuando la distribución es normal, la falta de precisión o imprecisión de un método puede expresarse por.

- a.-) La desviación estándar de la distribución de las mediciones realizadas.
- b.-) La desviación estándar relativa a la media.
- c.-) El coeficiente de variación.

A partir de una serie de N mediciones que proporcionan los valores de x_1, x_2, \dots, x_n , la media \bar{X} de esta serie es:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N}$$

\bar{X} = media

x = concentraciones

N = número total de datos

La desviación estándar

La desviación estándar (σ), se calcula mediante la expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

σ = desviación estándar

A partir de la desviación estándar σ y de la media \bar{X} , se puede calcular la desviación estándar relativa:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

σ_r = desviación estándar relativa.

A partir de la desviación estándar σ y del número de mediciones n , se puede determinar la desviación media σ_m :

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

$\sigma_m =$ desviación estándar media

La desviación estándar se atribuye a un resultado aislado; la desviación estándar media, a un promedio. La desviación estándar caracteriza la precisión de un resultado aislado y la desviación estándar media la precisión de un método analítico.

El coeficiente de variación.

El coeficiente de variación (CV) es la desviación estándar relativa expresada en porcentaje, el cual es:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100$$

CV = coeficiente de variación

σ = desviación estándar.

\bar{X} = media

Así, siendo la precisión la inversa de la imprecisión, la descripción numérica de la precisión r se obtiene con la formula siguiente:

$$r = (\sigma_r)^{-1} = \frac{\bar{X}}{\sigma}$$

La expresión de la precisión, de su inversa, debe acompañarse información relativa al valor al valor de la concentración de la muestra que sirvió para medirla.

Intervalo de confianza

Otra manera de expresar la precisión la representa el intervalo de confianza (IC)

Se presentan dos casos.

1- Caso de una población $n > 30$:

$$IC = \sum \frac{\sigma}{\sqrt{N}} o, \bar{X} \pm \sum \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

IC = intervalo de confianza

2- En el caso de una muestra ($n < 30$) sobre la base de la hipótesis de que la distribución sea normal.

$$IC = t_{n-1} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} o, \bar{X} \pm t_{n-1} \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

donde:

n = número de determinaciones

σ = desviación estándar de la determinación

\bar{X} = promedio de distribución

t_{n-1} = proporcionado por la tabla Student

5.3.- EXACTITUD

La exactitud es la medida de la fidelidad de los resultados obtenidos por el método, comparados a los valores reales e indica la desviación entre el valor promedio y el valor real. Y es determinada corriendo muestras en las cuales se conocen las cantidades de analito debe también analizarse contra un estándar y un blanco para asegurarse que no existan interferencias. La exactitud es entonces calculada como un porcentaje entre la cantidad de analito detectada y la cantidad real.

Exactitud y precisión no son el mismo concepto, ya que, un método puede ser muy preciso pero poco exacto y viceversa.

La exactitud se representa por las expresiones siguientes:

Error Absoluto.

$$E = x_i - \bar{X}$$

donde: E = error absoluto

Error Relativo.

$$\% E_r = \frac{x_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100$$

donde: E_r = error relativo

Pasos a seguir para determinar la exactitud de un método:

- 1- A una muestra analizada que no posea cromo se le agrega una cantidad conocida de cromo.
- 2- Se aplica metodología de análisis químico.
- 3- Luego se calcula % de recuperación, el cual está expresado por:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{V_{\text{exp.}}}{V_{\text{real}}} \times 100$$

El valor obtenido debe permanecer en el rango de 95 a 105%.

Si el valor es mayor o menor que este rango se afirma que hay interferencias. Y el método es poco exacto.

5.4.- LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección es probablemente el más importante de cuantos parámetros pueda utilizarse para caracterizar un método analítico. El límite de detección de un método es la señal más pequeña expresada en cantidad (o en concentración) que puede distinguirse con una probabilidad conocida de un blanco realizado en las mismas condiciones.

Esta definición deja al analista una considerable libertad para definir la frase significativamente diferente. Cuando se trabaja con analitos en cantidades minúsculas o trazas, el analista se enfrenta a dos problemas: señalar que un analito se encuentra presente, cuando en realidad está ausente; y expresa que un analito está ausente cuando no lo está. Para cantidades (o concentraciones) muy bajas, es difícil saber si un valor observado para la señal se debe a la presencia de la sustancia analizada o a la variación no controladas del blanco (impurezas de reactivos, errores de manipulación, fluctuaciones de los aparatos de medición, reacciones secundarias o contaminantes) Las publicaciones de química analítica han definido esta diferencia de manera que sea una concentración de analito que produzca una señal dos veces mayor que la desviación estándar de la señal del blanco.

Se calcula por medio de la desviación estándar que expresa la fidelidad de las mediciones del blanco.

A continuación se presentan algunas de las posibles ecuaciones del límite de detección.

$$LD = (3\sigma)(m) \text{ ó } LD = x - x_b = 3S_b$$

Donde:

LD = límite de detección

σ = desviación estándar.

m = pendiente.

De la definición del límite de detección (la señal más pequeña expresada en cantidades o concentración que se puede distinguir con una probabilidad conocida de un blanco medido en las mismas condiciones), esta se expresa en magnitudes arbitrarias o mejor por una cantidad (o una concentración) seleccionada por una probabilidad, por ejemplo de 99.8 %. En este caso:

$$x = \bar{X}_b + 3\sigma_{blanco}$$

\bar{X}_b = media de los blancos

σ_b = desviación estándar de los blancos

5.5.- LIMITE DE CUNTIFICACION

El límite de determinación o cuantificación (LQ), es la concentración de analito en la que se comete un error aleatorio relativo igual a un valor prefijado. Según el consenso más ampliamente aceptado, el valor de dicho error se establece en el 10%.

Posibles expresiones Matemática para el límite de cuantificación:

$$LQ = 10 \frac{\sigma_b}{b} \text{ ó } LQ = 10(\sigma_{calibrado})$$

LQ = limite de cuantificación

σ_b = desviación estándar de blanco

5 6.- MATERIAL Y EQUIPO

Balones volumétricos 1000 y 100 mL.

Beaker de 250, 100, 50 y 10 mL

Erlenmeyers de 250 y 125 mL

Embudos de separación de 125 mL

Pipetas volumétricas y graduadas de 1, 2, 3, 4, 6, 10 y 25 mL.

Agitadores de vidrio.

Vidrio de reloj.

Espátulas.

Frascos lavadores.

Papel filtro Whatman.

Espectrofotómetro UV./Vis.

Celdas de vidrio de 1cm.

Hotplate.

5 7.- RECTIVOS.

Ácido nítrico concentrado (HNO_3)

Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Difenilcarbácida. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4(\text{CO})$)

Cupferón ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$)

Acetona ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$).

Cloroformo (CHCl_3)

5.8.- METODOLOGIA

5.8.1.- Descripción del método

El método se basa en la medida fotométrica del color violeta de la difenilcarbácida que se desarrolla en la muestra cuando en ella existen iones cromato en disolución, que reaccionan rápidamente con la difenilcarbácida en un medio acidificado con ácido nítrico. La intensidad del color es proporcional a la concentración de la cantidad de cromato en la muestra.

La reacción es tan sensible que es producida incluso por trazas de cromato. El mecanismo de esta reacción es, el compuesto coloreado es un complejo de cromo (III) con difenilcarbazona, especie que se origina en el proceso redox previo.

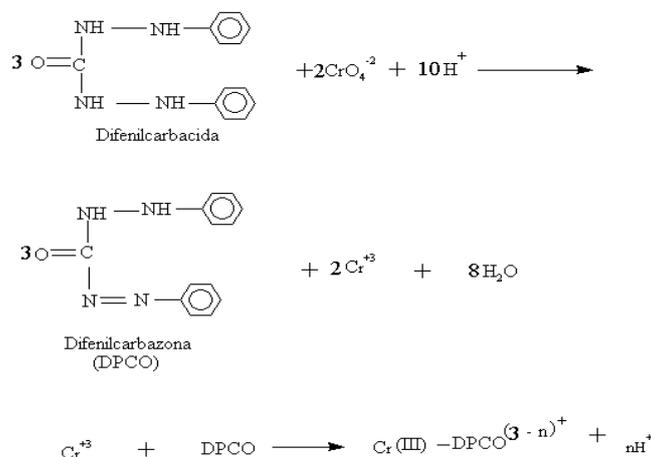


FIGURA (1): Mecanismo de reacción de la difenilcarbácida-cromo

Sin embargo, la adición de la difenilcarbazona sobre una solución acuosa de cromo (III) no origina ninguna coloración, ya que, no hay reacción; la causa es la gran inercia del acuacomplejo de cromo (III), que impide la reacción. Si el cromo se origina naciente de un proceso redox (reducción de cromato) o esta disuelto en acetona sin la existencia del acuacomplejo la reacción con la difenilcarbazona es inmediata.

Las medidas deben tomarse a una longitud de onda de 540 nm con celdas de 1cm. A esta longitud de onda, es posible cuantificar muestra que contienen entre 0.1 y 1mg/L de cromo.

El método no es aplicable a aguas altamente coloreadas, ya que la reacción es muy sensible. Interfieren oxidantes fuertes, incluso un exceso de dicromato, que destruye el reactivo, y mercurio (II), molibdeno (VI) y vanadio (V) que también reaccionan con la difenilcarbácida. Los molibdatos se pueden enmascarar con ácido oxálico, que forma con el Molibdeno un complejo estable. La sensibilidad aumenta verificando la reacción en papel filtro, pero entonces interfiere también el hierro (III).

5.8.2.- Equipo utilizado.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca *JENWAY*, modelo 6105. El equipo es de un sólo haz, controlado por un micro procesador y opera en un rango de longitudes de onda de 190 a 920 nm, con un ancho de banda de 5 nm.

Las medidas de peso se realizaron en una balanza analítica digital marca *SARTORIUS, MODELO BP160P*. El equipo posee un diseño de estructura de pesos de polirangos, con una capacidad máxima de 160 g y con una precisión de ± 0.1 mg en el rango de trabajo de 0 a 30 g, según el fabricante.

5.8.3.- Tratamiento de la muestra.

Para poder cuantificar el cromo en aguas es necesario realizar un tratamiento previo a la muestra para retrasar la actividad química del cromo en el tiempo de almacenamiento.

Los pasos a seguir son:

- ✓ Filtrar la muestra a través de un filtro de membrana de $0.45 \mu m$
- ✓ Acidificar la muestra con ácido nítrico concentrado a pH menores o iguales que 2.
- ✓ Colocar la muestra a $4^\circ C$.

5.8.4.- Procedimiento.

a) Preparación de la curva de calibración.

Se miden volúmenes apropiados de un estándar de cromo de $5 \mu g/L$ y se adicionan a un balón de 100 mL, diluyendo posteriormente hasta la marca de aforo, para obtener concentraciones de cromo comprendidas entre 0.1 a $1 \mu g/L$. Estos patrones se someten a un tratamiento similar al de las muestras.

b) Eliminando interferencias en la muestra de molibdeno, vanadio, hierro y cobre.

Primeramente se coloca una porción de la muestra en un embudo de separación de 125 mL, para luego agregar agua destilada hasta un volumen aproximado de 40 mL.

La mezcla obtenida se enfría en un baño de hielo. Después, se agregan 5 mL de solución de cupferrón previamente fría, se agita y se deja reposar en un baño de hielo por 1 minuto. Se extraen, sucesivamente, con tres porciones de 5 mL de cloroformo,

agitando cada extracción cuidadosamente; cuando las capas acuosa y orgánica se han separado, el extracto de cloroformo se desecha. El extracto acuoso se transfiere a un frasco cónico de 125 mL. El embudo de separación se lava con una pequeña cantidad de agua destilada y se adiciona al frasco cónico.

La mezcla obtenida anteriormente se calienta por 5 minutos, para volatilizar el cloroformo y luego se enfría. Se adicionan 5 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido sulfúrico y se repite el calentamiento de la muestra hasta aparición de humos de óxido de azufre. Esta mezcla se enfría y se le agrega cuidadosamente 5 mL de ácido nítrico y nuevamente se calienta hasta la aparición de humos, lo que indica la completa descomposición de la materia orgánica. Después de enfriar, se lava una parte del frasco, y se hierve una vez más, para eliminar los humos de óxido de azufre y todo el ácido nítrico. Se enfría y se le adicionan 25 mL de agua destilada.

c) Medidas y desarrollo del color.

Utilizando ácido sulfúrico 0.2 N se lleva la solución a un pH de 1.0 ± 0.3 , para luego colocarla en un balón volumétrico de 100 mL, diluyendo posteriormente a 100 mL. Se le agregan 2.0 mL de solución de difenilcarbocida y se deja reposar de 5 a 10 minutos para que el color se desarrolle completamente. Se coloca una porción apropiada en una celda de 1 cm y se mide su absorbancia a 540 nm.

5.8.5.- Cuantificación de las muestras.

Los pasos a seguir para la Cuantificación de las muestras, una vez tratadas, es el siguiente:

- Con una probeta se toman 100 mL de la muestra y se coloca en un embudo de separación de 250 mL fría
- Agregar 5 mL de solución de cupferrón fría, agitar y dejar reposar por un minuto.
- Hacer tres extracciones con tres porciones de 5 mL de cloroformo sucesivamente, agitar cada porción cuidadosamente, dejar separar las capas y separar la capa de cloroformo y desechar.
- Colocar el extracto de solución acuosa en un beaker de 250 mL. Lavar el embudo con agua y agregar el lavado al beaker.
- Calentar por 5 minutos para volatilizar el cloroformo y enfriar.
- Agregar 5 mL de ácido nítrico concentrado y 3 mL de ácido sulfúrico. Calentar la muestra hasta aparición de humos de óxido de azufre.

- Enfriar y agregar nuevamente 5 mL de ácido nítrico y calentar hasta echar humo para la completa descomposición de la materia orgánica.
- Enfriar y hervir para eliminar los humos de oxido de azufre y todo el ácido nítrico. Enfriar.
- Colocar la muestra ya tratada en un frasco volumétrico de 100 mL.
- Agregar un volumen de un estándar con concentración conocida y mezclar.
- Agregar 2 mL de difenilcarbácida, esperar que se desarrolle el color por 5 min.
- Colocar en una celda de 1 cm y medir la absorbancia a 540 nm. Como blanco, utilizar agua destilada(calidad reactivo)

Las muestras se tomaron en un recipiente plástico: Para recolectar la muestra se enjuago tres veces el recipiente con la agua del río, la cantidad de cada muestra tomada fue de 1 litro.

La tabla cuatro muestra la información referente a la muestra

TABLA N° 4: Información referente a la recolección de la muestra.

<i>CODIGO</i>	<i>FECHA</i>	<i>RÍO</i>	<i>UBICACIÓN</i>
401	10-12-01	Acelhuate	Colonia Costa Rica
402	15-01-02	Acelhuate	Colonia Costa Rica
Río NFRER	17-04-02	Ilohuapa	Colonia Nicaragua
St.Vicente(100402)	17-04-02	Quebrada agria	Cantón agua agria
030402	17-04-02	Acelhuate	Santa Anita
Don Saúl(260002)	11-0702	Acelhuate	San Jacinto
131002 _a	17-10-02	Acelhaute	Bulevar Venezuela
131002 _b	17-10-02	Acelhaute	Bulevar Venezuela
201002 _a	23-10-02	Acelhuate	Bulevar del Ejercito
201002 _b	23-10-02	Acelhuate	Bulevar del Ejercito

VI.- RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

En esta sección se presentan los resultados, tanto de la validación de la metodología de trabajo, así como del análisis de las muestras de agua tomadas en los ríos de la zona metropolitana de San Salvador, utilizadas para la determinación de cromo.

6.1.- ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO DIFENILCARBACIDA CROMO

En la figura 2, se muestra el espectro de absorción del complejo formado entre la difenilcarbacida y el cromo. Para la formación del complejo, se colocaron 6 mL del estándar acuoso de cromo (VI) con una concentración de 5 mg/L. En un balón volumétrico de 100 mL, al cual se le agregó agua y luego se acidificó la solución a pH menor de 2; además, se agregó 2 mL de solución de difenilcarbacida en acetona, obteniendo de esta manera una concentración de cromo (VI) de 0.3 mg/L. Una vez formado el complejo, se colocó una porción de la solución en una celda de 1 cm de paso óptico, realizando un barrido de longitudes de onda entre 500 nm y 580 nm. Es de aclarar que la metodología establece la utilización de una longitud de onda para la medición de 540 nm.

Como puede observarse en la Figura 2, a medida que la longitud de onda aumenta, lo hace también la absorbancia del complejo, notándose un máximo cercano a los 540 nm. Una vez se ha alcanzado este máximo, un aumento en la longitud de onda, produce una disminución en la absorbancia del sistema. Debido a este comportamiento, se decidió que las medidas siguientes se realizarían a una longitud de onda de 540 nm tal y como lo establece la metodología.

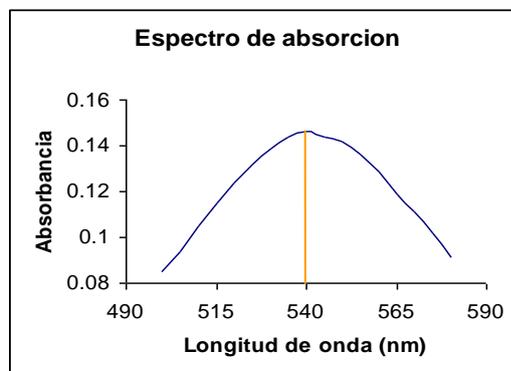


FIGURA (2): Espectro de absorción del complejo difenilcarbacida.

6.2.- CURVA DE CALIBRACIÓN

Para la elaboración de las curvas de calibración utilizadas a lo largo de este trabajo, se partió de una solución con una concentración de cromo (VI) de 50 mg/L. Esta solución, a la que llamamos solución *stock*, era utilizada para la preparación de una solución intermedia de cromo de 5 mg/L, a la que llamamos solución *estándar*. El resto de la solución *stock* era almacenada en un frasco ámbar en refrigeración a 4 °C aproximadamente y las soluciones estándar eran preparadas antes de cada análisis.

Las curvas de calibración fueron construidas por dilución de volúmenes de la solución *estándar* equivalentes a 2, 6, 10, 14 y 18 mL, obteniendo de esta manera concentraciones de cromo (VI) de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 mg/L respectivamente, que constituye el rango de concentraciones en los cuales se aplicará la metodología.

En la figura 3, se muestra una curva de calibración utilizando el método de calibración normal con patrones externos o de trabajo. Como se observa, en las concentraciones ensayadas, existe una relación lineal y proporcional entre la concentración de cromo y la absorbancia medida.

Además, en la misma figura se muestra la ecuación de la curva de calibración, la ecuación de la recta, los valores de la pendiente (m) y el intercepto (b); además, se incluye el cuadrado del coeficiente de correlación (r^2).

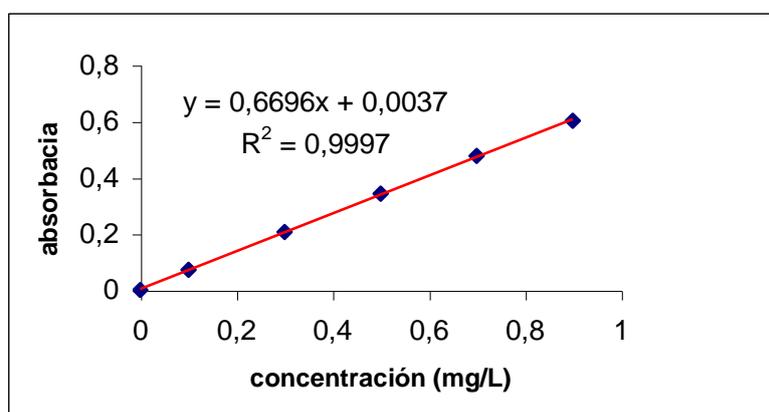


FIGURA (3): Curva de calibración que muestra la relación existente entre la concentración de cromo (VI) y la absorbancia de del complejo cromo-difenilcarbácida.

6.3.- RESULTADO DE LOS PARAMETROS DE VALIDACION

A continuación se presentan los criterios utilizados, para calcular el valor experimental de los parámetros de validación del método analítico utilizado para la cuantificación de cromo (VI) en aguas de los ríos de la zona metropolitana de San Salvador.

Los parámetros de validación determinados son: linealidad, repetibilidad, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación.

6.3.1.- LINEALIDAD.

La linealidad del método se determinó analizando cinco soluciones estándar con concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mg/L. El cálculo de la ecuación de la línea de regresión y del coeficiente de correlación se efectuó por mínimos cuadrados, a partir de las concentraciones mencionadas anteriormente y sus respectivas absorbancia, utilizando un promedio de tres replicas para cada caso.

En la Tabla 5, se muestran las absorbancias medidas a 540 nm, para las tres replicas de los estándares de cromo, tratados con reactivo de difenilcarbocida.

TABLA N°(5): Resultados de la medición de las absorbancias de las soluciones estándar de cromo (VI)

C(mg/L)	A ₁	A ₂	A ₃	\bar{A}
0.1	0.062	0.058	0.071	0.071
0.3	0.196	0.0193	0.206	0.198
0.5	0.331	0.327	0.342	0.333
0.7	0.460	0.470	0.476	0.469
0.9	0.598	0.601	0.601	0.6

➤ *Primer criterio.*

Como primer criterio consiste en calcular el coeficiente de correlación que resulta de, aplicar la ecuación mostrada en la sección(5.1) utilizando los datos de la tabla anterior. En la que se obtienen tres valores de coeficiente de correlación con un promedio de $r = 0.9985$ y una desviación estándar de $\sigma = 0.0001$.

Este valor da un indicio que el método es lineal. Aunque, no aseguran de una manera absoluta la linealidad de un método por lo que a continuación se utiliza otro criterio para asegurar la linealidad del método de la difenilcarbácida para la determinación de cromo (VI).

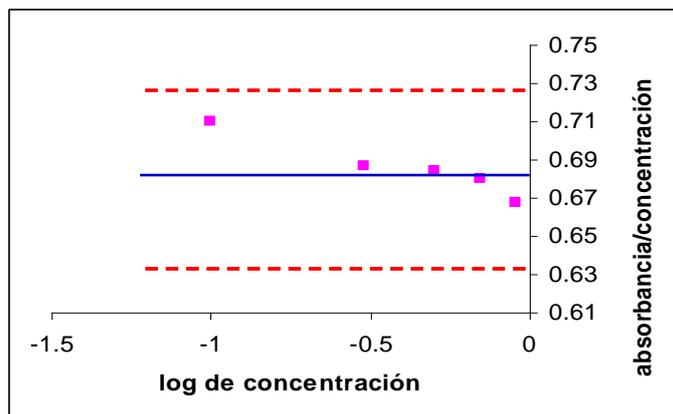
➤ *Segundo criterio.*

Otra forma de determinar la linealidad del método consiste en graficar el logaritmo de la concentración de las soluciones estándar contra la relación absorbancia/concentración. En la tabla 6, se muestran los valores utilizados para elaborar el gráfico.

TABLA N°(6): Datos utilizados para la determinación de la linealidad del método de la difenilcarbácida.

Concentración (mg/L)	Absorbancias	Logaritmo de la concentración	Abs/Conc
0.1	0.071	-1	0.71
0.3	0.206	-0.523	0.687
0.5	0.327	-0.301	0.684
0.7	0.476	-0.155	0.68
0.9	0.601	-0.046	0.668

Para determinar la linealidad del método según este criterio se comparan los valores de las relaciones absorbancia/concentración con el promedio de éstas mismas relaciones. La diferencia entre cada una de las relaciones y el promedio no debe ser mayor que un cinco por ciento. Esto se ilustra de una mejor manera en la figura 4 que muestra cada una de las relaciones obtenidas anteriormente y se comparan contra el promedio de éstas, notándose que en ninguno de los casos la diferencia entre los puntos individuales y el promedio es mayor de un 5 %. Por lo que, se puede asegurar que el método cumple la linealidad en las condiciones en que se han realizados los análisis.



FIGURA(4): Comparación de las relaciones individuales absorbancia/concentración contra su promedio, para cada solución estándar.

6.3.2.- REPETIBILIDAD.

Como la repetibilidad es una expresión de la precisión, para su cálculo se utilizaron seis replicas de las curvas de calibración. Tres de ellas utilizando el método de calibración normal siendo las mismas de la tabla 5 de la linealidad. Las otras tres utilizando el método de adiciones estándar mostradas en la tabla siguiente.

TABLA N°(7): Concentración adicionada en la muestra y su absorbancias, además la absorbancias promedio.

[] adicionada	A ₁	A ₂	A ₃	\bar{A}
Muestra		0.017	0.014	0.016
0.1	0.041	0.042	0.035	0.0039
0.3	0.085	0.139	0.105	0.1097
0.5	0.160	0.184	0.147	0.164
0.7	0.239	0.243	0.193	0.225

El tratamiento estadístico consiste en el análisis de varianza (ANOVA) para establecer si existe o no diferencias significativas entre las curvas de calibración hechas por el mismo analista en diferentes días. Si no existe diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significación del 5 %, se establece que el método es repetible en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Para ello se determina un valor de F experimental que se calcula de la siguiente manera.

$$F_{\text{exp}} = \frac{(Sr_1)^2}{(Sr_2)^2}$$

Donde Sr_1 y Sr_2 son las desviaciones estándar de los residuos para las dos curvas de calibración promedio que se están comparando; siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir que $(Sr_1)^2 > (Sr_2)^2$.

El valor de F experimental se compara con el valor de F de la tabla de distribución F , que debe tener n_1-2 grados de libertad en el numerador y n_2-2 grados de libertad en el denominador y un nivel de significancia de 5 %. Una vez que se tienen los valores de la prueba F experimental y F de tablas se confirma una de las hipótesis que se establecen a continuación:

- ✓ Si $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ se confirma la hipótesis nula, es decir que no existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de repetibilidad.
- ✓ Si $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$ se confirma la hipótesis alterna, es decir que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método no cumple con la condición de repetibilidad.

En la Tabla 8, se presentan los resultados obtenidos de las comparaciones estadísticas (análisis de varianza) de las dos curvas de calibración promedio mencionada anteriormente. Para las dos comparaciones se tiene que no existen diferencias estadísticas significativas ($F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$) y por tanto, queda demostrado que el método de determinación de cromo (difenilcarbocida) cumple con las condiciones de repetibilidad.

Los valores de las desviación se obtuvieron al aplicar las respectivas ecuaciones utilizado los valores de las concentraciones y las absorbancias promedio de cada curva.

A continuación se muestran los datos obtenidos para las desviaciones estándar de los residuos y los valores de la prueba F experimental y de tablas.

TABLA N° (8): Resultados obtenidos de los análisis de varianza para la repetibilidad aplicando la metodología de la difenilcarbácida.

calibración normal	Adición estándar
S _{xx} =-0.92	S _{xx} =-0.92
S _{yy} =-0.409942	S _{yy} =-0.0571888
S _{xy} =-0.6142	S _{xy} =-0.22976
Pendiente=0.6673913	Pendiente=0.796996312
S _{r1} =0.15035469	S _{r2} =0.47469895
F _{exp.} =0.10032229	F _{tab.} =5.050

6.3.3.- ERROR

Para determinar la exactitud del método, se calcula el porcentaje de recuperación de una muestra cuyo contenido original se determinó aplicando la metodología que se implemento para la determinación de cromo (VI).

Para tales fines, esta muestra se dividió en tres porciones más. Para Agregar volúmenes conocido de una solución estándar y así obtener una un promedio de concentraciones y calcular el porcentaje de recuperación.

Teniendo estos datos se procede primeramente a calcular la concentración experimental de la muestra utilizado la ecuación de la recta promedio de adiciones en la que se despeja (x) y se sustituye la (y) por la absorbancia de la muestra.

A la concentraciones promedio se le resta la cantidad adicionada de cromo de 0.3mg/L y así calcular el porcentaje de recuperación en el que el promedio se divide entre la concentración adicionada para luego multiplicar por 100.

El criterio utilizado establece que el valor obtenido de permanecer en el rango de 95 a 105 % como puede observarse el valor del porcentaje de recuperación encontrado se encuentra en el rango establecido. Por tanto, podemos asegurar que el método posee una buena exactitud para las condiciones en que ha sido empleado.

En la tabla 9, se muestra los datos utilizados y los valores calculados de desviación estándar, y relativa, el valor del porcentaje de recuperación.

Tabla N° (9): Datos utilizados para aplicar la ecuación del porcentaje de recuperación.

Absorbancia (A)	Concentraciones calculadas	Resultados de concentraciones(C)
0.104	0.298	$\bar{C} = 0.297$
0.12	0.351	$\sigma = 0.032$
0.103	0.295	$\sigma r = 10.6$
Muestra (402)	Concentración conocida 0.3mg/L	% Rec= 99%

6.3.4.- LIMITE DE DETECCIÓN.

El cálculo del límite de detección se realizó utilizando seis replicas de las absorbancias del estándar con concentración de 0.1mg/L.

Para el experimento se preparó el estándar siguiendo la metodología, y se tomó una poción adecuada en una celda de 1cm y se midió la absorbancias. Después se repitió el procedimiento otras 5 veces más.

El cálculo del límite de detección se realizó usando dos pruebas estadísticas a las que llamamos criterio.

➤ *Primer criterio.*

El primer criterio consiste en multiplicar por tres la desviación estándar de las absorbancias y luego multiplicar por 0.1 mg/L que es la concentración del estándar utilizado para hacer las replicas entre el promedio de las absorbancias del estándar de 0.1 mg/L.

➤ *Segundo criterio.*

En este criterio se utilizan el mismo valor de la desviación estándar utilizando en el primer caso. Con la diferencia que se usa el promedio de las pendientes de tres curvas de calibración.

El cálculo se hace multiplicando por 3.3 la desviación estándar de las absorbancias entre el promedio de la pendiente de curvas de calibración, para lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

En la tabla 10, se muestran los datos utilizados para el cálculo del límite de detección de los dos criterio utilizados y sus respectivos valores experimentales.

TABLA N° (10): Datos utilizados y los valores experimentales del límite de detección.

absorbancias	0.062, 0.058, 0.071, 0.041, 0.042, 0.035	$\bar{A}=0.05$
Pendientes	0.67, 0.67, 0.67	$\bar{m}=0.67$
Absorbancia	Desviación estándar	$\sigma=0.01$
Primer criterio	Límite de detección	LD=0.08mg/L
Segundo criterio	Límite de detección	LD=0.07mg/L

Después de comparar los valores del límite de detección de los dos criterios utilizados se puede decir, que se mantiene el mismo valor para ambos ya que no hay una diferencia significativa.

6.3.4- LIMITE DE CUANTIFICACIÓN.

Para el cálculo del límite de cuantificación se utilizaron los mismos valores del promedio de absorbancias y desviación estándar utilizados en el límite de detección.

Para su cálculo se usaron dos pruebas estadísticas que se detallan a continuación.

➤ *Primer criterio*

En el primer criterio consiste en multiplicar diez por la desviación estándar de las absorbancias del estándar de 0.1 mg/L entre el promedio de las pendientes de una serie de curvas de calibración.

➤ *Segundo criterio.*

En este se realizó la misma multiplicación de diez por la desviación estándar y incluyendo la multiplicación del estándar de 0.1 mg/L utilizado para hacer las replicas de los análisis entre el promedio de las absorbancias del estándar de 0.1 mg/L.

En la tabla siguiente se muestran los valores del límite de cuantificación calculado mediante la aplicación de los dos criterios antes mencionados

TABLA N°(11): Valores experimentales calculados del límite de cuantificación.

Primer criterio	Segundo criterio
$\sigma = 0.01$	$\sigma = 0.01$
$\bar{m} = 0.67$	$\bar{A} = 0.05$
LQ = 0.21mg/L	LQ = 0.28mg/L

6.4.- RESUMEN DE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE LOS PARAMETROS DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO

En la tabla 12 se muestra los parámetros de validación determinados y sus valores experimentales. En la primera columna están los nombres, en la segunda están los valores experimentales en la que se utilizó el método de la difenilcarbocida.

TABLA N° (12): Valores de los parámetros de validación obtenidos en los análisis.

Parámetros	Resultados
Linealidad.	r=0.9985
Repetibilidad	F _{exp.} =0.10032229 F _{tab.} =5.050
Error	99
Límite de detección(3 σ)	0.08 mg/L
Límite de detección(3.3 σ)	0.07 mg/L
Límite de cuantificación(10 σ)	0.21 mg/L
Límite de cuantificación	0.28 mg/L

6.5.- MUESTREO

Las muestras fueron tomadas en diferentes sectores de la zona metropolitana de San salvador, tomando como criterio para la selección de la zona de muestreo, la cercanía de industrias que utilizaran cromo en sus procesos de producción. Para una mejor discriminación, se tomó una muestra antes de las empresas o zonas en estudio y otra después de la misma zona. Además, como testigo se recogió una muestra en una zona residencial, y que no estuviera en sus alrededores industrias como las mencionadas anteriormente.

La muestra de la zona residencial fue tomada en el río Acelhuate, en la colonia Nicaragua, ubicada al sur de la zona metropolitana. Para

6.6.- CUANTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS.

La cuantificación de cromo en las muestras de agua se realizó siguiendo los procedimientos descritos en la sección (5.8.5) Se analizaron muestra de agua de los ríos de la zona metropolitana de San Salvador reportados en la tabla (4) de la sección(5.8.5)

Cada muestra se analizo por duplicado, la nomenclatura para identificar las muestra fue la fecha de muestreo y (a, b) para dos muestras diferentes tomadas el mismo día.

La concentración de cromo en mg/L en las muestras se cálculo sustituyendo los valores de las absorbancias medidas en el espectrofotómetro en la ecuación de la curva promedio de adición estándar, y restando ese resultado por la concentración adicionada a la muestra que es de 0.3 mg/L.

$$\left(x = \frac{A - b}{m} \right) - 0.3 \text{mg} / \text{L}.$$

Donde x es la concentración de la muestra, A es la absorbancia en el instrumentó, b es el intercepto de la curva de calibración (0.0139) y m es la pendiente (0.3023).

En los análisis realizados se obtuvieron un total de muestras analizadas de diez en la que la concentración encontrada varían entre 0.00 y 0.15 mg/L para cada muestra. respectivamente.

El valor límite de concentración de cromo en aguas residuales según la Norma Mexicana de Vertidos Industriales es de 0.1 mg/L. Para agua potable según la Norma Salvadoreña para la Calidad del Agua Potable, la concentración de cromo valor recomendable y valor máximo admisible es de 0.05 mg/L.

De las diez muestras analizadas ninguna sobrepasa el límite para aguas residuales de vertidos industriales.

En la tabla 13, se presentan los valores experimentales del análisis de cromo para diez muestras tomadas en diferentes ríos de la zona metropolitana de San Salvador.

TABLA N° (13): concentraciones experimentales de cromo hallados en las muestra

Código	Concentración experimental
131002a	0.07mg/L
131002b	0.08 mg/L
201002a	ND
201002b	ND
260002	0.06 mg/L
030402	ND
100402	ND
Río NFRER	0.15 mg/L
401	ND
402	ND

6.7.- COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN NORMAL Y ADICIÓN ESTÁNDAR

La curva de calibración de adiciones estándar se preparó utilizando una muestra, se aplicó la metodología y se determinó su contenido original. Para luego tomar cuatro porciones más de la muestra a la que se añadieron cantidades conocidas de estándar de cromo contenidas en un rango que va desde 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mg/L. Y así obtener las concentraciones mostradas en la curva.

A continuación se presentan los gráficos de curva calibración normal y adiciones estándar en los cuales se comparan los valores de las pendientes y el coeficiente de correlación. En la que se observa que hay una diferencia marcada en la pendiente de ambas curvas, lo que indica que hay efectos de matriz en la muestra. Por lo cual, se utilizó el método de calibración de adición estándar a lo largo de todo el trabajo para la cuantificación de la muestra.

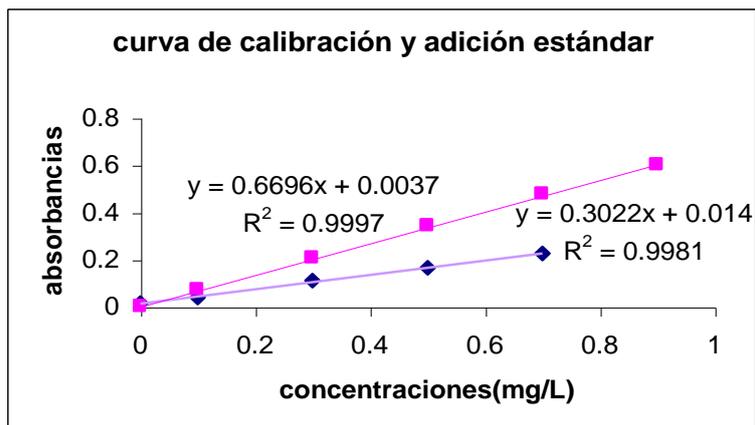


FIGURA (5): Curva de calibración y adición estándar.

VII.- CONCLUSIONES

- EL método de la difenilcarbácida para la cuantificación de cromo en aguas establece la utilización de una longitud de onda de 540nm. Para asegurar que la máxima absorción del complejo es a esta longitud de onda se construyó un espectro de absorción, en el que, efectivamente se comprobó que la absorción del complejo difenilcarbácida-cromo a 540 nm.
- Los gráficos de las curvas de calibración (concentración vrs absorbancia) muestran que hay una relación directamente proporcional entre ambas variables. Esto se comprueba por el valor del coeficiente de correlación, ya que en las curvas realizadas para cada gráfico este valor es aproximadamente igual a uno.
- Para la calibración del método se utilizó los métodos de calibración normal y de adiciones estándar. Al comparar ambas curvas se da una diferencia entre los valores de las pendiente, lo que indica los posibles efectos de matriz en las muestras; por lo que se decidió que el método de calibración a utilizar durante todo el trabajo sería el de adiciones estándar.
- El cálculo de la concentración de cada muestra se hizo utilizando la ecuación promedio de las adiciones. Y como el método de adiciones estándar consiste, en agregar una cantidad conocida de analito a la muestra, para determinar la concentración real de cada valor experimental obtenido se resta la cantidad adicionada a la muestra. El valor reportado es el promedio de las replicas realizadas por cada muestra.
- Al comparar los valores experimentales obtenidos de las muestras en que se detectó cromo, utilizando el método de la difenilcarbácida, con el valor límite establecido por la norma Mexicana para aguas residuales ninguna sobrepasan este límite.

- Las muestras que sus concentraciones son reportadas como negativas, es porque, la cantidad de cromo presente en ella no pudo ser detectada por el método y el cromo se encuentra a niveles de trazas bajo del límite de detección que es la concentración más baja que el método puede detectar en una muestra.
- Aunque las concentraciones de cromo de las muestras de los ríos de la zona metropolitana San Salvador, no sobrepasan los límites que se han establecido para aguas residuales sabemos que; en El Salvador existen industrias que utilizan cromo para los procesos de producción, como las tenerías cuyos vertidos líquidos poseen cantidades de cromo superiores a los establecidos por normas nacionales e internacionales pues no se les hace un tratamiento adecuado para reducir la presencia de este metal en las aguas residuales debido al costo de su inversión. Esto puede afectar el medio ambiente que las rodea, al efluente receptor volviéndose en muchos casos inutilizadas, como el entorno que las circunda debido a la toxicidad que se le atribuyen a este metal.
- Al utilizar el método de la difenilcarbocida para la determinación de cromo en aguas y evaluar los parámetros de validación: linealidad, precisión, y exactitud, límite de detección y cuantificación; estos se cumplen en las condiciones de laboratorio en que han sido aplicadas. Lo que asegura su posterior utilización en evaluaciones posteriores.

VIII.- RECOMENDACIONES

- Es necesario que la legislación ambiental (principalmente las normas ambientales) sean revisadas periódicamente y ajustadas, para evitar situaciones de alto riesgo para la salud. Pues varios estudios han demostrado que el cromo (VI) es un elemento de alta toxicidad, en la que no solo se puede ver afectados los seres humanos; si no también, la fauna, flora y todo el medioambiente en que este se encuentre.
- Los organismos gubernamentales encargados de controlar las actividades humanas sobre el medio ambiente y de hacer cumplir la normativa ambiental deben poder actuar con mayor libertad, y no verse presionados (excesivamente) por razones de índole político-económico (además de contar con personal idóneo, recursos económicos, equipamiento y otras)
- Sería apropiado la creación de un organismo que sirva como centro de acopio y tratamiento de los residuos industriales en un solo punto, principalmente aquellas que no tienen un control riguroso de las descargas.
- El cromo es uno de los metales pesados que tiene un amplio uso a nivel industrial. Por lo que sería propicio que la industria que lo utiliza en su proceso de producción utilicen tratamientos adecuados apropiadas para obtener una reducción en la contaminación provocada por los vertidos de dichas industrias.
- Transmitir información sobre del tema así como la implementación de jornadas de concientización para motivar al personal que labora en dicha industria, a la aplicación de los procesos de tratamiento y control de los vertidos; actividad que se puede llevar a cabo con la asistencia técnica de los organismos de salud.

IX.- BIBLIOGRAFIA.

- 1- Comisión Ejecutiva Hidroeléctrica del río Lempa (CEL) Límites permisibles de contaminación del agua. Unidad Ambiental, 1997.
- 2- Kendel, 1956. Catalán Lafuente, 1981. Océano Mosby, Alber, 1997. Edición en español, Grupo editorial océano, S.A.
- 3- Burriel Marte, Fernando; Arribas Jiménez Sire, Etal. Química Analítica Cuantitativa, 18ª Edición, Editorial Paraninfo, 1996.
- 4- O. Esquivel Orellana. Investigación aplicada sobre el impacto de la contaminación del agua en cuenca río Sucio, Acelhuate y Sicuapa. Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas, Enero 1998.
- 5- Siegel, Frederic R. Geoquímica Aplicada. Departamento de geología. Washington D.C, Estados Unidos de América, 1992.
- 6- Brown.Lemay. Bursten. Química de la Ciencia Central, Quinta Edición. Impreso en México 1991.
- 7- Calderón, Gloria Ruth. Cruz, Rigoberto. Normas de calidad y control de vertidos. PRO-AGUA/MASICA/OPS El Salvador, 1994.
- 8- <http://www.conacyt.mx/dadcytr/catalogo/cuaderno-sihgo-exposición.htm/>.
- 9- <http://www.rebelión.org/ecología/plomo.250202.htm>.
- 10- Repetto Giuseppe, Segurado Patricia. Apuntes sobre las aguas negras 2ª. Edición, Ministerio de Salud(MSPAS) Y Cooperación Italiana. San Salvador, El Salvador 1991.
- 11- Diario Oficial. San Salvador. Tomo N° 347 Jueves 1 de Junio del 2002.

- 12- Colinvaux, Paul; Introducción a la Ecología, 1ª. Edición, Editorial Limusa. México 1980.
- 13- R. Cuellar, Deviz. Caña D, G.E. D. López, J. Segura, J.M. y otros. Análisis y evaluación de los principales ríos de El Salvador y sus niveles de contaminación en la actualidad. SY. ITECA, 1987.
- 14- Skook, Douglas A; West, Donald; Análisis Instrumental, 2ª Edición, Editorial Nueva Interamericana, S.A. de C.V. México 1984.
- 15- <http://www4.inti.gov.ar/GD/jornadas2002/cequipe-101.htm>.
- 16- <http://www.uca.edu.sv/investigación/fiaes/fiaes2.html>.
- 17- Dominique Pradeua, Análisis Químico Farmacéuticos de Medicamentos; Primera Edición. Editorial Limusa, S.A. DE C.V., 1998.
- 18- Fonfria, Ramón Sans/Rivas, Joan Pablo. Ingeniería Ambiental. Contaminación y Tratamiento. Edición Original, Alfaomega Grupo Editores, S.A de C.V. Barcelona, España, 1999.
- 19- <http://www.sfpmg.com>.
- 20- Marín, María Antonia. Instituto Tecnológico de Materiales, Asturias. Validación de Resultados en el Laboratorio de Control de una Empresa. Parte II.
- 21- Rubinson, Judith F. Rubinson, Kenneth A. Química Analítica Contemporánea. Primera Edición, Editorial Pearson, Edición en Español. México, 2001.
- 22- Validation of Analytical Procedures: Definitions and Terminology. November, 1994.

- 23- Rimis Ramos, Guillermo. Maestría de Química Analítica, Curso de Quimiometría. Universidad de Valencia, España y Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, León Junio de 1997.
- 24- Norma Salvadoreña Obligatoria para la Calidad del Agua Potable.1ª Edición, El Salvador, Enero de 1999.
- 25- Norma Salvadoreña. CONACYT. Aguas Residuales Descargadas a un Cuerpo Receptor. Ministerio de Salud, El Salvador. Octubre de 1996.
- 26- Métodos Estándares para la Examinación de Agua y Agua de desecho. Método 312-B. APHA, AWWA, WEF; 1995 19^{ed} .
- 27- Molina Torres, Alicia Liset; Chávez Cuesta, Edwin Mauricio; Determinación de cromo de los vertidos de tenerías de mayor importancia de El Salvador. Tesis de la Universidad Salvadoreña Alberto Masferrer, 1996.
- 28- <http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfags/es-tfacts7.htm/>.
- 39- <http://www.planetfunds.com/espanol/articles-es.asp?;dart;colo=77>
- 30- <http://www.ecoportal.net/articulos/lastoscas/htm>.

X.- ANEXOS

10.1.- Preguntas mas frecuentes acerca de los efectos de cromo sobre la salud

Los efectos de la exposición a cualquier sustancia tóxica depende de la dosis, la duración, la manera como usted esta expuesto, sus hábitos y características personales y de la presencia de otras sustancias químicas. Las preguntas que podemos hacernos de la toxicidad del cromo son:

¿Qué es el cromo?

El cromo es un elemento natural que se encuentra en rocas, animales, plantas, el suelo, y en el polvo y gases volcánicos. El cromo esta presente en el medio ambiente en varias formas diferentes. Las formas más comunes son el cromo (0), el cromo (III) y el cromo (VI). No se ha asociado ningún sabor u olor con los compuestos de cromo.

El cromo (III) ocurre en forma natural en el ambiente y es un elemento nutritivo esencial. El cromo (VI) y el cromo (0) son producidos por procesos industriales.

El cromo metálico, que es la forma de cromo (0), se usa para fabricar acero. El cromo (VI) se usa en cromado, en tinturas y pigmentos, curtido de cuero y para preservar madera.

¿Que le sucede al cromo cuando entra al medio ambiente?

El cromo entra al aire, el agua, y el suelo principalmente en las formas de cromo (III) y de cromo (VI).

En el aire, los compuestos de cromo están presentes principalmente como partículas de polvo finas las que eventualmente se depositan sobre la tierra o el agua.

El cromo puede adherirse firmemente al suelo y solamente una pequeña cantidad puede disolverse en el agua y así pasar a suelo más profundo y al agua subterránea.

Los peces no acumulan en sus cuerpos mucho cromo del agua.

¿cómo podría yo estar expuesto al cromo?

Comiendo alimentos que contienen cromo (III).

Respirando aire contaminado en el área de trabajo o por contacto con la piel durante su uso en el trabajo.

Tomando agua de poso contaminada.

Viviendo cerca de sitios de desechos peligrosos no controlados que contienen cromo o cerca de industrias que usan cromo.

¿Como puede perjudicar mi salud el cromo?

El cromo (III) es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a utilizar azúcar, proteínas y grasas.

Respirar niveles altos de cromo (VI) puede causar irritación de la nariz, nariz que moquea, hemorragias nasales, y úlceras y perforaciones en el tabique nasal.

Ingerir grandes cantidades de cromo (VI) puede producir malestar estomacal y úlceras, convulsiones, daño del hígado y el riñón, y puede aun causar la muerte.

Contacto de la piel con ciertos compuestos de cromo (VI) puede causar ulceración de la piel. Cierta es extremadamente sensible al cromo (VI) o la cromo (III). Se han descrito reacciones alérgicas consistentes en enrojecimiento e hinchazón grave de la piel.

¿Que posibilidades hay de que el cromo produzca cáncer?

Varios estudios han demostrado que los compuestos de cromo (VI) pueden aumentar el riesgo de contraer cáncer del pulmón. Estudios en animales también han demostrado aumentos en el riesgo de cáncer.

La Organización Mundial de la Salud (WHO) ha determinado que el cromo (VI) es carcinógeno en seres humanos.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que se sabe que ciertos compuestos de cromo (VI) producen cáncer en los seres humanos.

La EPA ha determinado que el cromo (VI) en el aire es carcinogénico en los seres humanos.

¿Como pude el cromo afectar a los niños?

No sabemos si la exposición al cromo producirá defectos de nacimiento u otros efectos en el desarrollo en seres humanos. En animales expuestos a cromo (VI) se han observado defectos de nacimiento.

Es probable que los efectos sobre salud de niños expuestos ha grandes cantidades de cromo serán similares a los efectos observados en adultos.

¿Cómo pueden las familias reducir el riesgo de exposición al cromo?

Los niños deben evitar jugar en los suelos cerca de los sitios de desechos no controlados en donde se puede haber desechado cromo.

Aunque el cromo (III) es un elemento nutritivo esencial, usted debe evitar el uso excesivo de suplementos dietéticas que contienen cromo.

¿Hay algún examen médico que demuestre que se ha estado expuesto al cromo?

Debido a que el cromo (III) es un elemento esencial y ocurre naturalmente en los alimentos, siempre habrá cierto nivel de cromo. Hay exámenes para medir el nivel de cromo en el cabello, la orina y la sangre. Estos exámenes son particularmente beneficiosos para la gente expuesta a altos niveles de cromo. Estos exámenes no pueden determinar el nivel exacto de cromo al que usted puede haber estado expuesto, ni puede predecir de que manera estos niveles en sus tejidos afectarán su salud.

¿Qué recomendaciones ha hecho el gobierno federal para proteger la salud pública?

La EPA ha establecido un limite de 100 a 181; g de cromo (III) y cromo (VI) por litro de agua potable.

La administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido límites de 500 a 181;g de compuestos de cromo (III) solubles por metro cúbico de aire (500 a 181; g/m³) en el área de trabajo, 1,000 a 181; g/m³ de cromo metálico (0), y

52 a 181; g/m³ de compuestos de cromo (VI) durante jornadas de 8 horas diarias, 40 horas a la semana.

10.2.- Funciones del cromo en el organismo

El cromo es un elemento esencial para el organismo humano.

Un importante estudio sobre el cromo ha sido hecho para la Bemidji State University en Minnesota (Estados –Unidos de América) ha demostrado que las ratas que habían tomado modestas dosis de cromo habían prolongado la vida más de un tercio.

No hay, por el momento, la prueba que lo mismo podría verificarse en las personas, pero hay pruebas que el cromo ayuda a controlar la glicemia y l'insulina, dos minerales que prolongan, según muchos expertos, la vida.

Acción

- Controla la insulina: exactas cantidades de cromo en nuestro organismo reducen la insulina que esta en la sangre: en esta manera las paredes de los vasos son menos atacadas y disminuye el riesgo de arteriosclerosis y, según unos hombres de estudio, disminuye también la resistencia a l'insulina en los diabéticos (American Journal Clinical Nutrition, 1991).
- Ejercita un efecto beneficioso sobre la glicemia: el cromo tiene un efecto “modulador”: normaliza la glicemia, sea cuando el nivel está bajo sea cuando esta elevado.
Cuando la glicemia es normal, el cromo no hace efecto.
- Ejercita una influencia positiva sobre el colesterol en la sangre: el cromo baja los niveles del malo (LDL) y ayuda el aumento de colesterol bueno que tiene limpias las arterias (HDL).
- Estimula el rigor del sistema inmunitario: la exacta cantidad de cromo hace l'insulina más eficiente: la insulina estimula la fracción de los glóbulos blancos que destruyen los gérmenes y mejora el sistema.
- Estimula el hormon anti-envejecimiento: el cromo facilita el aumento de la “diidroepiandrosterone” (DHEA) en mas importante hormon anti-envejecimiento. El DHEA puede aumentar la funcionalidad hormonal, reducir

- la pérdida de memoria, aumentar las defensas, producir efectos sobre la fatiga muscular y al fragilidad de los huesos.
(FASEB Journal, 1992)
- Produce efectos sobre la fertilidad masculina: estimula la producción de los espermatozoide.
- Disminuye la sensación del hambre: aumenta la velocidad del metabolismo en general, ahorra las proteínas y por lo tanto conserva la masa muscular que quema muchas calorías y grasos.
- Favorece la crecida muscular: incrementa l'entrada de los aminoácidos en las células musculares.

Dosis

La cantidad recomendada de cromo es en general 200 microgramos cada día para prevenir las enfermedades crónicas de la vejes.

Los diabéticos o las personas que quieren mejorar los niveles hemáticos de colesterol necesitan de cantidades superiores (de 400 hasta 1.000 microgramos cada día).

Después de pocas semanas (naturalmente el tiempo depende de las dosis) se notan mejoras en los niveles.

Toxicidad

El cromo no demuestra efectos tóxicos (con la excepción de modestos disturbios gastrointestinales) si uno toma las dosis aconsejadas (en general 200 microgramos cada día).

Las dosis más elevadas se toman detrás del consejo del médico de cabecera.

Alimentos ricos de cromo.

Espárragos

Cerveza

Brécoles

Carne
Cereales integrales
Hígado
Queso
Hongos
Levadura de cerveza
Avellanas
Cebada
Ciruela
Vino

La más parte del cromo que esta en los alimentos no viene absorbido integralmente del cuerpo humano y por esto es necesario tomar integradores de cromo.

El más conocido y el más eficaz es el “descubierto para el doctor Gary Evans de la Bemidji State University a Minnesota (Estados-Unidos de América).

Es una forma trivalente que se combina a velocidad y en manera eficaz con l’insulina para obtener un optimo efecto.

10.3.- Breve caracterización del cromo en el medio ambiente.

El cromo puede presentarse en los estados de oxidación de (II) a (VI). El estado (VI) (cromatos y dicromatos) es fuertemente oxidante y el más tóxico. Los dos estados de oxidación más frecuentes en el ambiente, cromo (VI) y cromo (III), son fácilmente interconvertibles, dependiendo la dirección de esta conversión fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aeróbicas o anaeróbicas y de la temperatura. En un medio alcalino y en condiciones aeróbicas, puede ocurrir la oxidación del cromo (III) a cromo (VI). Esta oxidación es más intensa a temperaturas más altas.

El contenido natural de cromo en suelos superficiales varia ampliamente y depende fuertemente del tipo de roca madre o apartir del cual se haya formado. Histosoles y otros suelos orgánicos tienen contenido de cromo relativamente bajos. También los suelos arenosos suelen contener relativamente poco cromo. No obstante, existen suelos que de forma natural contienen mucho más cromo. Estos suelos derivan de las rocas ultramaficas o maficas muy ricas en cromo. Son los llamados suelos serpentinos (pocos productivos para la agricultura).

Se ha observado la oxidación de cromo (III) a cromo (VI), probablemente debida a la capacidad oxidativa de Mn oxidado. Esta oxidación parece favorecerse a pH bajo, debido a la participación de protones en la mayoría de los procesos implicados en la oxidación de cromo y la reducción del Mn. Gauglhofer no pudo hallar oxidación de cromo (III) a cromo (VI) en suelos ricos en humus o en suelos libres de humus, pero sí halló liberación de cromo (VI) a partir de polvos de cuero curtidos con cromo (III) en verniculita y en suelos limosos pobres en humus, a pH 8-8,5 y humedad relativa del 95%. Estos resultados indican que parecen posibles problemas de toxicidad de cromo en suelos esterilizados mediante calor, o en suelos alcalinos, pobres en materia orgánica y con alto contenido en humedad.

Por lo general la contaminación por cromo del agua superficial y de los sedimentos no suele repercutir de forma peligrosa en los niveles de cromo en el agua subterránea, debido a la retención de cromo por las partículas del suelo durante el proceso de infiltración. No obstante, en ocasiones se ha observado contaminación por cromo (VI) en aguas subterráneas, causando problemas en los abastecimientos de agua potable.

Teniendo en cuenta lo expresado, el estado de oxidación, tri ó hexavalente y la solubilidad del cromo determinan largamente la peligrosidad del cromo presente en los suelos. Por ello el conocimiento de los factores que rigen la forma química de cromo en el suelo es de gran importancia sanitaria y ambiental.

TALBLA (14): Propiedades químicas del cromo.

nombre	Cromo
Número atómico	24
valencia	2,3,4,5,6.
Radio iónico (estado de oxidación)	0.69(+3)
Radio atómico	1,27
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Primer potencial De ionización	6,80eV
Masa atómica	51,996g/mol
Densidad	7,19 g/ml
Punto de ebullición	2665°C
Punto de fusión	1875°C