

Calibración y validación del muestreador pasivo seleccionado, para la determinación de mercurio y metales pesados, simulando las condiciones ambientales reales en el laboratorio

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniera Ambiental

Ana María Restrepo Acevedo

Asesor.

Gloria Jaqueline Correa Restrepo
Ingeniera Sanitaria. - Ms Ingeniería

Corporación Universitaria Lasallista

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Ambiental

Caldas – Antioquia

2015

Tabla de Contenido

Resumen.....	7
Abstract.....	9
Introducción.....	11
Justificación.....	13
Objetivos	17
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos	17
Marco teórico	18
Muestreador pasivo	18
Chemcatcher.....	19
Filtración por membrana	20
Metal pesado	23
Mercurio.....	24
Embalses	26
Clasificación de los embalses	27
Resultados	28

	3
Equipos, materiales y suministros.....	28
Condiciones ambientales	29
Reactivos y preparación de soluciones.....	29
Preparación de soluciones.....	29
Solución Hidróxido de sodio NaOH 0,5% (solución para estabilizar el NaBH ₄)	29
Solución de NaBH ₄ 1% m/V (solución reductora)	30
Solución de HCl 5% V/V (0.5M)	30
Soluciones de ácido Nítrico HNO ₃ – 5 %v/v (solución para estabilización del metal)	31
Soluciones estándares madre de 100 mg/L.....	31
Soluciones estándares de trabajo 1 de 10 mg/L	31
Soluciones estándares de trabajo 2 de 1 mg/L o 1000 µg/L	32
Curva de calibración	32
Procedimiento	33
Verificación del equipo	33
Descripción de la rutina analítica	33
Control Analítico.....	44

Conclusiones..... 45

Referencias 46

Lista de tablas

Tabla 1: Principales aplicaciones industriales de los derivados orgánicos del mercurio.	26
Tabla 2 Curva de calibración de mercurio.....	32
Tabla 3 Verificación de lectura de Absorbancia para– Vapor.....	33
Tabla 4: Pasos para utilizar el equipo.	38
Tabla 5 Estándares de control para metales por absorción atómica por vapor frío.....	44

Tabla de Ilustraciones

Ilustración 1: Chemcatcher.....	19
Ilustración 2: Proceso de filtración.....	22

Resumen

Los sistemas de muestreo pasivo han sido desarrollados en un intento de proporcionar una técnica capaz de monitorizar de forma continua los niveles de determinados contaminantes en el agua, evitando los inconvenientes derivados del uso de organismos vivos y de las técnicas de muestreo por puntos. El muestreo pasivo aplicado a aguas presenta una historia más reciente que la del muestreo atmosférico, donde se aplica desde 1970 para la determinación de la calidad del aire en zonas industriales. En ambos casos el principio por el que se rigen es el mismo: el flujo de moléculas desde el medio que se desea muestrear hacia un medio colector como resultado de un gradiente de concentración entre ambos (Górecki y Namiésnik., 2002).

El flujo se mantiene hasta que se alcanza el equilibrio o bien hasta que la sesión de muestreo es finalizada por el usuario. Las especies que se desean monitorear, quedan atrapadas o retenidas dentro del medio colector o fase aceptora, y son posteriormente desorbidas y analizadas. Este tipo de dispositivos permiten una monitorización continua del medio circundante incluso si éstas se encuentran a nivel de trazas o ultratrazas. (Aguilar, 2010).

Con el objetivo de implementar esta tecnología, la Corporación Universitaria Lasallista está ejecutando desde el año 2013, con el apoyo de COLCIENCIAS el proyecto de investigación denominado “Implementación de muestreadores pasivos

para el monitoreo de mercurio y metales pesados a nivel traza en embalses: Una estrategia para el aseguramiento de la calidad del agua”.

El propósito de este proyecto es evaluar la efectividad del prototipo diseñado denominado Turbulent Boundary Layer (TBL) Sampler, para monitorear metales pesados, en las condiciones de simulación establecidas en el laboratorio de acuerdo a los resultados de análisis posteriormente obtenidos mediante el equipo de absorción atómica en comparación con el dispositivo de monitoreo Chamcatcher.

Palabras Claves: Muestreador pasivo, mercurio, metales pesados, embalse, flujo, calidad del agua, simulación, absorción atómica, chemcatcher.

Abstract

Passive sampling systems has been developed in an attempt to provide a technique capable of continuously monitoring the levels of certain contaminants in water, avoiding the drawbacks of using living organisms and sampling techniques for points. The passive sampling applied to waters presents a more recent history than the atmospheric sampling, who were apply since 1970 for determining air quality in industrial areas. In both cases the principle that governing is the same: the flow of molecules from the medium to be sampled at half collector as a result of a concentration gradient between the two (Górecki y Namiésnik., 2002).

The flow is maintain until equilibrium is found or until the user terminates the sampling session. Species that you want to monitor, trapped or held within the medium collector or acceptor phase and are then desorbed and analyzed. These devices enable continuous monitoring of the surrounding environment even if they are at trace or ultratrace level. (Aguilar, 2010).

In order to implement this technology, the Corporación Universitaria LaSallista is running from 2013, with the support of COLCIENCIAS the research project entitled "Implementation of liabilities for monitoring mercury and heavy metals at trace level in reservoirs samplers: A strategy for ensuring water quality. "

The purpose of this project is to evaluate the effectiveness of the prototype designed call Turbulent Boundary Layer (TBL) Sampler, to monitor toxic metals, particularly copper, mercury and manganese in the simulation conditions established in

the laboratory according to the results obtained using the atomic absorption equipment, compared with the monitoring system call Chemcatcher.

Key words: Passive sampler, mercury, toxic metals, dam, flow, water quality, simulation, atomic absorption, chemcatcher.

Introducción

En los últimos años ha aumentado la preocupación del ser humano por mantener una relación apropiada con el medio ambiente y ha aumentado también el interés en identificar los impactos que las diferentes actividades antrópicas están causando en el mismo. Con la búsqueda de mantener ese equilibrio y de conocer las condiciones actuales del medio ambiente, se han venido perfeccionando y desarrollando diferentes técnicas de muestreo aplicadas a los diferentes recursos disponibles (agua, aire, suelo) y como resultado se han identificado la presencia de numerosas sustancias químicas tóxicas que afectan directamente la salud de los seres vivos asociados a los diferentes ecosistemas y la degradación de los diferentes recursos.

Entre los contaminantes de mayor preocupación se destacan los que poseen propiedades acumulativas como los metales pesados, por lo que la Organización Mundial de la Salud (OMS), como el organismo especializado en gestionar políticas de prevención, promoción e intervención en salud a nivel mundial, ha definido los valores guía como la concentración de un componente que son admisibles y que en teoría no causarían daños permanentes e irremediables para la salud de los seres vivos. Sin embargo, la combinación de efectos naturales y de origen antrópico sobre los recursos hídricos provocan grandes cambios en los niveles de concentración de muchos contaminantes.

Muchos de estos metales pesados han sido utilizados indiscriminadamente en diferentes actividades productivas, en el caso de nuestra región, puede afirmarse que el aumento de la concentración de estas sustancias en nuestros afluentes puede estar

asociado al aumento de las concesiones mineras y sobretodo de las explotaciones ilegales. De acuerdo al censo minero Departamental Colombiano, cuyos resultados fueron recolectados entre los años 2010 y 2011, Antioquia es el departamento con más material explotado en las unidades de producción mineras que hay en el país, lo que puede llevar a concluir que este departamento es también uno de los más afectados con respecto a la contaminación por metales pesados, que aunque ya no pueden ser utilizados legalmente para la explotación, como en el caso del oro, sigue siendo utilizados principalmente en la minería ilegal.

De acuerdo a las situaciones anteriormente expuestas, es necesario avanzar y desarrollar nuevas tecnologías que permitan monitorear constante y asertivamente las concentraciones de las sustancias de interés y que simplifiquen el protocolo de toma de muestras de agua establecido y utilizado en la mayoría de los estudios que se realizan actualmente en el país.

En el desarrollo de este trabajo, se evaluará el desempeño del prototipo del muestreador pasivo diseñado y se compararán los resultados obtenidos con el uso de este dispositivo a los obtenidos con el Chemcatcher que es un dispositivo empleado en diversos estudios desde el año 2000.

Justificación

Se han desarrollado diferentes metodologías emergentes para el proceso de muestreo, tales como los muestreadores pasivos en agua (Augulyte y Bergqvist., 2007). Estos sistemas permiten el cálculo de concentraciones medias durante un tiempo determinado, evitando fluctuaciones en las concentraciones de los contaminantes debido a descargas puntuales, y pueden también ser utilizados para detectar microcontaminantes, especiación química de elementos y predecir la biodisponibilidad de éstos, permitiendo su eficaz determinación en bajas concentraciones que pueden bioacumularse y /o causar toxicidad. Este método de muestreo colecta un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición por un periodo adecuado de muestreo, que puede variar desde una hora hasta meses o inclusive un año, la muestra se regresa al laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante para ser analizado cuantitativamente.

Aunque el análisis químico proporciona datos sobre las concentraciones ambientales, se da poca información sobre la toxicidad real en el sitio. La toxicidad depende de factores como el tipo de contaminante y su concentración, las especies químicas involucradas, las condiciones ambientales y la sinergia entre los contaminantes, entre otras.

En términos generales, y aunque no deberían considerarse de forma independiente sino complementaria, se pueden diferenciar tres grupos de metodologías aplicadas a la monitorización acuática: el muestreo por puntos, el muestreo biológico y el muestreo pasivo. La concentración de

metales en las aguas superficiales se determina generalmente mediante un muestreo por puntos que consiste en la toma de muestras representativas, con una frecuencia establecida y en puntos específicos donde, por las actividades que se desempeñan, se puede intuir la presencia de las especies que se desean monitorizar. Una vez llevado a cabo, las muestras son transportadas al laboratorio para su análisis. (Aguilar et al, 2008).

Operando de esta forma, se obtienen de forma precisa los niveles de los compuestos de interés en un punto y un tiempo determinado y su posterior análisis de laboratorio, pero este enfoque proporciona un solo nivel de contaminación en el momento del muestreo; sin contemplar los niveles de fluctuación debido a las mareas, a las descargas de efluentes, a las temporadas de lluvias y a las sequías entre otros. Por lo anterior, se requiere vigilar durante largos períodos para determinar el promedio ponderado de tiempo (TWA) y la concentración de los contaminantes en aguas. Diferentes métodos se pueden utilizar para calcular el TWA, incluyendo la vigilancia continua (Neal et. al., 2000).

El análisis de los sedimentos con el cálculo de la nueva concentración en el agua (Allan, et. al., 2006), la bio monitorización (Burger, et. al., 2001) y el uso de muestreadores pasivos (Vrana, et. al., 2007), siendo esta última una metodología emergente.

La mayoría de los diseños de muestreadores pasivos constan de una fase receptora con una alta afinidad por los contaminantes de interés separados del

ambiente acuático externo por una membrana de difusión delgada. En la mayoría de los casos, la absorción de los analitos es controlada por mecanismos de difusión de Fick (Vrana et. al., 2007).

Los muestreadores pasivos tienen varias ventajas sobre los métodos convencionales de seguimiento de agua: (i) permiten la estimación de la concentración de agua TWA de un compuesto durante el período de implementación, (ii) en algunos casos la cantidad de una sustancia acumulada por el dispositivo refleja la concentración de la fracción disuelta y lábil más fácilmente biodisponible; los compuestos unidos a la materia en suspensión o carbono orgánico disuelto (COD) generalmente no se acumula (Vrana et. al., 2005), (iii) pueden preconcentrar y estabilizar las especies ensayadas hasta el análisis y (iv) los analitos son separados de la fase acuosa y por lo tanto se minimiza el efecto matriz, (Namiésnik, et. al.,2005).

Existen diferentes sistemas de muestreo pasivo para el seguimiento de los contaminantes en el agua, y en especial para compuestos no polares ($\log K_{ow}$ mayor que 4), y metales pesados (Górecki, et. al., 2002), algunos de estos dispositivos se han implementado para el seguimiento de metales pesados en aire y agua; los cuales se describen como dispositivos de gradiente difusivo en películas delgadas, y sus aplicaciones tiene diferentes configuraciones desde el uso de resinas con grupos iminodiacético hasta geles Spheron-tiol como fase de recepción, y un gel de agarosa como la capa de medio difusivo para ambos; utilizandos incluso para medir Hg en agua de río (Docekalová, 2005).

El propósito del presente estudio es evaluar el desempeño del prototipo de muestreo pasivo diseñado de acuerdo a las condiciones de simulación establecidas en el laboratorio, así como evaluar la aplicabilidad del mismo a la situación actual específica de los embales en el departamento de Antioquia.

Objetivos

Objetivo general

Monitorear el comportamiento del muestreador pasivo diseñado (TBL), de acuerdo a las condiciones de simulación establecidas en el laboratorio.

Objetivos específicos

- Comparar los resultados obtenidos mediante el uso del prototipo (TBL) con los resultados obtenidos mediante el uso del dispositivo Chemcatcher.
- Realizar aportes en la construcción del diseño del reactor que simulará las condiciones ambientales para el muestreador pasivo desarrollado (TBL)
- Evaluar la efectividad del prototipo desarrollado con respecto a los resultados obtenidos en el laboratorio.

Marco teórico

Muestreador pasivo

Este método de muestreo colecta un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición por un periodo adecuado de muestreo, que puede variar desde una hora hasta meses o inclusive un año, la muestra se regresa al laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante para ser analizado cuantitativamente. Los equipos utilizados se conocen como muestreadores pasivos que se presentan en diversas formas y tamaños, principalmente en forma de tubos o discos. (Aguilar, 2008).

Los primeros sistemas pasivos fueron desarrollados por Palmes, Gunnison, DiMattio y Tomczyk (1976), cuyo diseño consistió de un tubo cilíndrico cerrado en uno de sus extremos, en donde se colocaba un cedazo impregnado con una disolución capaz de retener a la especie química cuya concentración se deseaba conocer. (Vardoulakis, et al, 2009).

Su funcionamiento se basa en la difusión molecular que ocurre de una región de alta concentración (extremo abierto del tubo), hacia otra de baja concentración (extremo cerrado del tubo), fenómeno gobernado por la primera ley de Fick (Plaisance et al, 2002).

Chemcatcher

Es un dispositivo de muestreo pasivo para el monitoreo de los contaminantes en la calidad del agua desarrollado por investigadores de la Universidad de Portsmouth , Portsmouth , Reino Unido y la Universidad Tecnológica Chalmers , Gotemburgo , Suecia. (University of Portsmouth, 2012).

La tecnología Chemcatcher, se ha desarrollado durante los últimos 15 años y ha sido utilizada por los científicos académicos, agencias gubernamentales y ambientales y la industria del agua en todo el mundo. (University of Portsmouth, 2012).

En la Ilustración 1, se puede observar el dispositivo diseñado para el muestreo de metales que es el que se comparará con el prototipo Turbulent Boundary Layer (TBL) Sampler, desarrollado en la Corporación Universitaria LaSallista.

Ilustración 1: Chemcatcher.



Referencia: University of Portsmouth, 2012

El Chemcatcher comprende un cuerpo pequeño PTFE de tres componentes en el que se inserta un disco de 47 mm como la fase receptora. Este se selecciona de acuerdo a la clase (por ejemplo, no polares orgánicos, polares orgánicos, metales, radionúclidos) de los

compuestos que se mide. En algunas aplicaciones una difusión de la membrana limitante delgada se coloca sobre la fase receptora a fin de restringir la tasa de absorción de los contaminantes. (University of Portsmouth, 2012).

Tres versiones diferentes de la Chemcatcher están disponibles comercialmente y estos diferentes diseños cubren la mayor parte de las aplicaciones de monitoreo que se requieren en el medio ambiente acuático, para el caso del estudio aplicado al monitoreo de metales pesados, se utilizará la versión de metales, el cual utiliza un disco quelante en la fase receptora que puede ser superpuesta con una membrana difusión de acetato de celulosa. (University of Portsmouth, 2012).

Filtración por membrana

El método de filtración por membrana es un método ágil y poco dispendioso. El análisis se dificulta en muestras de aguas muy turbias o con abundante carga. (Palma et al, 1999).

La tecnología de membrana se ha convertido en una parte importante de la tecnología de la separación en los últimos decenios. La fuerza principal de la tecnología de membrana es el hecho de que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía y conducciones de proceso fáciles y bien dispuestas. La tecnología de la membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos

son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la creación de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. Actualmente las membranas son competitivas para las técnicas convencionales. (Lenntech, 2015).

El principio es bastante simple: la membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana. Ejemplos de estos métodos son la aplicación de alta presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico. (Lenntech, 2015).

La membrana funciona como una pared de separación selectiva. Ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella. (Lenntech, 2015).

La filtración de membrana se puede utilizar como una alternativa a la floculación, las técnicas de purificación de sedimentos, la adsorción (filtros de arena y filtros de carbón activado, intercambiadores iónicos), extracción y destilación. (Lenntech, 2015)

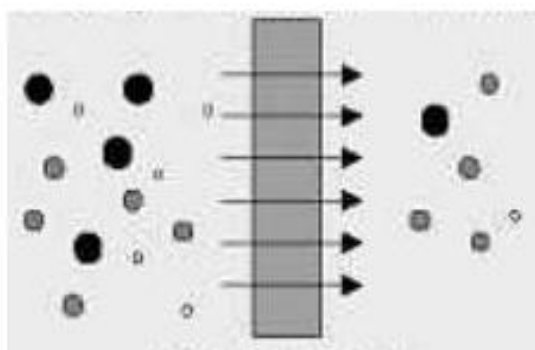
Hay dos factores que determinan la efectividad de un proceso de filtración de membrana: selectividad y productividad. La selectividad se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (expresado en $l/m^2 h$). La productividad se expresa mediante

un parámetro llamado flujo (expresado en $l/m^2 h$). La selectividad y la productividad dependen de la membrana. (Lenntech, 2015).

En la ilustración 2, se ve detalladamente cómo se da el proceso de filtración mediante el uso de membranas.

Ilustración 2: Proceso de filtración.

Feed water Membrane Permeate



Selectivity

Productivity

Referencia: Lenntech, 2015

La filtración de membrana se puede dividir en micro y ultra filtración por una parte y en nanofiltración y ósmosis inversa (RO o hiperfiltración) por la otra. (Lenntech, 2015)

Cuando la filtración de membrana se utiliza para retirar partículas más grandes, se aplican la microfiltración y la ultrafiltración. Debido al carácter abierto de las membranas su productividad es alta mientras que las diferencias de presión son bajas. (Lenntech, 2015).

Cuando se necesita desalinizar el agua, se aplican la nanofiltración y la ósmosis inversa. La nanofiltración y las membranas de RO no actúan según el principio de porosidad; la separación ocurre por difusión a través de la membrana. La presión requerida para realizar la nanofiltración y la ósmosis inversa es mucho más alta que la requerida para la micro y ultra filtración, mientras que la productividad es mucho más baja. (Lenntech, 2015).

Metal pesado

Se refiere a todo elemento químico metálico que tenga una densidad relativamente alta y que sea toxico o venenoso en concentraciones pequeñas. Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre. No pueden ser degradados o destruidos. (Field, 2010)

Los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua. Una forma opcional de nombrar a este grupo es como “elementos tóxicos”, los cuales, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluyen a los siguientes elementos: Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio,

selenio y plomo. Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial y subterránea y de ambientes acuáticos. (SEMARNAT, 2009)

Mercurio

El mercurio, en su forma elemental y, a temperatura y presión ambiental, es un líquido plateado cuya configuración electrónica es $(Xe) 4f^{14}5d^{10}6s^2$. Su baja presión de vapor (0.16 Pa a 25°C) unida a su elevada densidad y tensión superficial determinan el comportamiento de este metal al ser vertido en la superficie terrestre. El mercurio puede aparecer en tres estados de oxidación: Hg^0 (metálico), $Hg(I)$ (mercurioso) que solo es estable en forma dimérica (Hg_2^{2+}) y $Hg(II)$ (mercúrico). Además, forma compuestos organometálicos, muchos de los cuales presentan aplicaciones industriales y agrícolas. Las propiedades y el comportamiento ambiental del mercurio van a depender del estado de oxidación en que se encuentre. En estado univalente (Hg_2^{2+}) forma compuestos estables con ligandos dadores de oxígeno como oxalato y succinato, que no originan complejos fuertes con Hg^{2+} . El mercurio

inorgánico (Hg^{2+}) es un ácido débil según la escala de Lewis que muestra una fuerte afinidad por los aniones Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-} y ciertos ligandos nitrogenados. El mercurio es un elemento conocido desde civilizaciones antiguas. (Aguilar, 2010).

Se aísla fácilmente desde su principal mineral, el cinabrio (HgS), el cual era utilizado por los antiguos chinos e hindúes antes del 2000 a.C. como pigmento (bermellón) (Pérez y Ossorio, 1967).

El uso de mercurio como extractante de metales preciosos por amalgamación presenta una larga historia y fue ampliamente usado en España durante el siglo XVI para la extracción de plata en México. Posteriormente, se ha empleado como revestimiento para la fabricación de espejos, para la cura de la sífilis y para el tratamiento de algunas enfermedades parasitarias del intestino (Clarkson, 1998).

En la actualidad, la mayor parte del mercurio producido anualmente se consume en la industria del clor-alkali. En pequeñas cantidades, el mercurio conduce la electricidad, responde a cambios de temperatura y presión, y forma aleaciones con la mayoría de los metales. Estas propiedades favorecen su aplicación en: lámparas fluorescentes, hilos e interruptores (termostatos) y en las baterías de óxido de mercurio. Forma parte de las amalgamas empleadas para la reparación de las caries. Otros usos incluyen amalgamación de metales reactivos y preciosos, como catalizador, como fungicida en el tratamiento de la madera, en reactores nucleares e incluso como conservante de muchos productos farmacéuticos. (Aguilar, 2010).

La Tabla 1 resume los principales usos industriales de los derivados orgánicos de mercurio.

Tabla 1: Principales aplicaciones industriales de los derivados orgánicos del mercurio.

Aplicación	Función	Compuestos organomercurícos
Agroquímica	Fungicida	C_6H_5HgX ($X = NO_3^-$, CH_3COO^-), CH_3Hg^+ , HgO, Acetato de metoximercurio ($C_2H_5OHgCH_3COO$)
Médica	Antiséptico, desinfectante	HgX_2 ($X = Cl^-$, Br^- , $C_6H_5COO^-$), CH_3Hg^+ , Hg_2O , HgI, Hg^0
Tratamiento de la madera	Fungicida, Insecticida	$HgCl_2$, CH_3Hg^+ , fosfato de etilmercurio ($C_2H_5HgH_2PO_4$)

Referencia: Aguilar, 2010)

Embalses

Son volúmenes de agua retenidos en un vaso topográfico natural o artificial gracias a la realización de obras hidráulicas. (Villamizar, 1989)

Clasificación de los embalses

La clasificación de los embalses se puede hacer según su función y según su tamaño, de la siguiente manera:

1) Según su función

1.1 Embalses de acumulación: retienen excesos de agua en períodos de alto escurrimiento para ser usados en épocas de sequía.

1.2 Embalses de distribución: no producen grandes almacenamientos pero facilitan regularizar el funcionamiento de sistemas de suministro de agua, plantas de tratamiento o estaciones de bombeo.

1.3 Pondajes: pequeños almacenamientos para suplir consumos locales o demandas pico.

2) Según su tamaño: La clasificación de los embalses de acuerdo al tamaño se hace más por razones de tipo estadístico que por interés desde el punto de vista técnico.

2.1 Embalses gigantes $V > 100,000 \text{ Mm}^3$

2.2 Embalses muy grandes $100,000 \text{ Mm}^3 > V > 10,000 \text{ Mm}^3$

2.3 Embalses grandes $10,000 \text{ Mm}^3 > V > 1,000 \text{ Mm}^3$

2.4 Embalses medianos $1,000 \text{ Mm}^3 > V > 1 \text{ Mm}^3$

2.5 Embalses pequeños o pondajes $V < 1 \text{ Mm}^3$

Donde, V : volumen del embalse, Mm^3 : millones de metros cúbicos.

(Villamizar, 1989)

Resultados

Como paso previo a la calibración y validación del muestreador pasivo seleccionado, es necesario, desarrollar un protocolo de validación del equipo de absorción atómica seleccionado para el procesamiento y la evaluación de los datos. A continuación se hará referencia a los resultados obtenidos en el laboratorio para la validación y calibración del equipo de absorción atómica seleccionado, teniendo en cuenta que el objeto de estudio de este trabajo es el monitoreo de metales pesados, específicamente, el monitoreo de mercurio.

Equipos, materiales y suministros

- Espectrofotómetro de Absorción atómica (ice-3000)
- Sistema de Vapor frío (VP-100)
- Balanza analítica
- Digestor analítico de microondas (Ethos One)
- Celda en T para análisis de Hg
- Lámpara mono-cátodo de Hg
- Material de vidrio: Clase A certificada por lote
- Micropipetas 100-1000 μL y puntas azules de 1000 μL
- Tubos falcón de 15 y 50mL
- Pipetas aforadas
- Vasos de precipitado
- Erlemyer

Condiciones ambientales

La determinación debe realizarse a temperatura ambiente; una variación de ± 10 °C no producirá errores apreciables, el equipo de absorción atómica debe de estar bajo una campana de extracción en funcionamiento.

Reactivos y preparación de soluciones

Reactivos

- Peróxido de hidrogeno reactivo: H_2O_2
- Ácido nítrico grado bajo contenido de mercurio. $\text{HNO}_{3\text{-Hg}}$
- Ácido nítrico grado reactivo. HNO_3
- Ácido clorhídrico grado reactivo HCl
- Estándar individual certificados de 1000 mg L^{-1} de Hg
- Agua libre de metales: destilada y ultrapura (agua desionizada)
- Borohidruro de sodio. NaH_4B
- Hidróxido de sodio. NaOH

Preparación de soluciones

Solución Hidróxido de sodio NaOH 0,5% (solución para estabilizar el NaBH_4)

Modo de preparación

La solución de NaOH al 0,5% m/V se prepara de la siguiente forma: pesar 2,5 g de NaOH y diluir en aproximadamente 300 mL en un balón de 500 mL con agua desionizada, luego completar el aforo después de alcanzar la dilución completa.

Tipo de recipiente

Guardar en un recipiente de plástico si se quiere almacenar durante largos periodos de tiempo

Recomendaciones

Hacer estas diluciones utilizando un agitador magnético y puede ser pesada en balanza granataria, en lo posible emplear las soluciones frescas y preparadas en el día aunque se reporte una estabilidad de 2 meses.

Solución de NaBH₄ 1% m/V (solución reductora)**Modo de preparación**

La solución de NaBH₄ 1% m/V se debe estabilizada con solución de hidróxido de sodio 0,5% m/V, se prepara de la siguiente forma: pesar 5,0g de NaBH₄ y diluirlo en aproximadamente 300 mL en un balón de 500 mL con solución de NaOH previamente descrita, luego completar el aforo con la misma solución a aforo del balón.

Recomendaciones

Hacer estas diluciones utilizando un agitador magnético y puede ser pesada en balanza granataria, en lo posible emplear las soluciones frescas y preparadas en el día aunque se reporte una estabilidad de 7 días.

Solución de HCl 5% V/V (0.5M)**Modo de preparación**

Adicionar a un balón de 500 mL con aproximadamente 300 ml de agua des ionizada, 68 mL de ácido clorhídrico y luego completar al aforo con agua des ionizada.

Recomendaciones

El volumen del ácido se puede tomar en probeta graduada de 100 mL. La preparación debe realizarse en campana de extracción

Soluciones de ácido Nítrico HNO₃ – 5 %v/v (solución para estabilización del metal)

Modo de preparación

Tomar 38,5 mL de ácido nítrico al 65% de baja concentración de mercurio en probeta de 50 mL y llevarlo a balón de 500 mL y completar volumen con agua des ionizada.

Soluciones estándares madre de 100 mg/L

Modo de preparación

Diluir 1 mL con una pipeta volumétrica de la solución estándar de 1000mg /L de Hg en un balón de 10 mL y aforar con solución para estabilizar el metal.

Soluciones estándares de trabajo 1 de 10 mg/L

Modo de preparación

Diluir 1 mL con una pipeta volumétrica de la solución estándar de 100 mg/L de Hg en un balón de 10 mL y aforar con solución para estabilizar el metal.

Soluciones estándares de trabajo 2 de 1 mg/L o 1000 µg/L

Modo de preparación

Diluir 2,5 mL con una pipeta volumétrica de la solución estándar madre de 10 mg/L de Hg en un balón de 25 mL y aforar con solución para estabilizar el metal.

Curva de calibración

La curva de calibración y los estándares de control se preparan como se indica en la tabla a continuación, al momento de preparar los estándares; se debe llenar el balón hasta la mitad o un poco más de la solución para estabilizar del metal, luego adicionar el analito en la cantidad indicada y termine aforando. Se debe tapar el balón y mezclar la muestra invirtiendo suavemente el balón alrededor varias veces.

Tabla 2 Curva de calibración de mercurio

Volumen solución estándar de 1 mg/L (mL)	Volumen de aforo (mL)	Concentración (µg Hg./L)
0,05	50	1
0,15	50	3
0,3	50	6
0,5	50	10
1	50	20
2,5	50	50

Modo de preparación

Diluir la cantidad de volumen de solución estándar de trabajo 2 (solución estándar de 1 mg/L) con una micropipeta recomendado para cada concentración a un balón de 50 mL y aforar con solución para estabilizar el metal.

Procedimiento

Verificación del equipo

Se verifica que el equipo cumpla con las condiciones para iniciar el análisis, la verificación de absorbancia para el sistema de vapor se realiza a una concentración establecida en la tabla 3. Con su respectiva lectura aproximada.

Tabla 3 Verificación de lectura de Absorbancia para– Vapor

Elemento	Vapor	
	Concentración	Lectura
Hg	6 µg/L	0,1 A

Descripción de la rutina analítica

Tratamiento de muestra

Acondicionamiento de muestra

1. En la recepción de la muestra, esta debe rotularse, guardar en un recipiente de cierre hermético y disponerse en congelación (-20°C).
2. Desde un día previo a su análisis las muestras deben ubicarse en refrigeración para un descongelamiento gradual para evitar errores por pérdida de muestra o ganancia de peso por la acumulación de hielo.
3. Las muestras en refrigeración se disponen a atemperar a condiciones ambientales para su climatización y adecuado proceso.

Pesado y digestión

1. Introducir la placa inferior del rotor dentro de la cavidad de microondas de la unidad de Milestone. Se recomienda dejar el cuerpo del rotor siempre dentro de la cavidad de microondas.
2. Localizar la estación de trabajo del rotor en la cabina de extracción. Nota: Cuando la puerta se ETHOS se abre hacia abajo, puede ser utilizado como una plataforma de trabajo, la apertura de la puerta es tan amplia como la estación de trabajo, de modo que se puede fijar en la puerta en caso de ser necesario
3. Colocar un recipiente de teflón directamente en el platillo de la balanza. El peso del recipiente de teflón es de aproximadamente 110 g, por lo tanto, la mayor parte de las balanzas analíticas pueden utilizarse para el propósito.
4. Tarar el recipiente y pesar directamente la muestra mediante la colocación en el interior del recipiente, asegure que el total de la muestra quede en el fondo del recipiente, si queda parte en las paredes trate con los ácidos que están lleguen hasta su interior. Tratar de reducir lo más posible la transferencia de muestras, para evitar la contaminación.
5. Registrar el peso e identificar el recipiente con la muestra respectiva. Advertencia: Las superficies de la pared de la pantalla de protección de recipiente de teflón, así como la pared exterior de este recipiente, deben estar limpias y secas. Pueden ocurrir daños si hay humedad en las partes exteriores del rotor

6. Añadir los reactivos adecuados para la muestra. Cuando parte de la muestra se deja en la pared interior del recipiente de teflón, tratar de mojar mediante la adición de ácidos gota a gota.
7. Remover con suavidad la solución, para homogeneizar la muestra con el ácido. Coloque la cubierta de teflón en el recipiente de teflón y empuje firmemente hasta el final y comprobar que la cubierta quede bien en el recipiente
8. Colocar la placa de adaptador de vial de teflón (HTC) en la cubierta de teflón, con la parte plana de la misma hacia abajo, para tener el espacio para el resorte de seguridad de HTC en el lado superior.
9. Colocar el resorte de seguridad del HTC en la placa de adaptador de HTC
10. Colocar el anillo indicador (TFM) de teflón en la cubierta y empuje hacia abajo por completo.
11. Introducir el vaso en el segmento de rotor de polipropileno.
12. Tomar la llave de torsión y ajuste el indicador a la posición de "cerrar".
13. Poner el segmento de polipropileno con el vaso en la estación de trabajo y apriete el tornillo de HTC en la parte superior del segmento con la llave de torque. Hacer rotaciones largas en lugar de cortas y proceder lentamente hasta que escuche un sonido de clic informa de que el vaso esté correctamente cerrada dentro de su cobertor. Advertencia Dejar de girar la llave de torsión cuando se oye un clic. La llave de torsión puede sobrecargar los resortes de seguridad del baso HTC si se aplica la rotación adicional.

14. Deslizar el segmento en la placa inferior del rotor. El segmento se mantendrá fija en su posición gracias a un conector de la placa inferior.

15. Repetir el mismo procedimiento para todos los viales restantes.

16. El vaso de referencia debe ser utilizado como un vaso estándar, por lo tanto, del introducir en él, el mismo volumen de mezclas de ácido y el mismo tipo y cantidad de muestra.

Nota: Nunca se debe poner un espacio en blanco en la posición de referencia. Se debe utilizar un volumen mínimo de 8 ml en todos los vasos.

Advertencia: Al cerrar y abrir la tapa de referencia, asegurarse de levantar la tapa hacia arriba para evitar el agrietamiento de la tubo protector de la termocupla. La inspección cuidadosa de este protector debe ser llevada a cabo antes de cada uso. Tubos protectores agrietados no deben ser utilizados

17. La placa adaptadora especial HTC va en el vaso de referencia TFM. La muesca de la placa adaptadora HTC tiene que coincidir con la muesca de la tapa TFM de Teflón; el tornillo HTC coincidirá con el mecanizado en la parte inferior de la cubierta de TFM de teflón.

18. Poner el resorte de seguridad especial HTC en la placa de adaptador de HTC.

El resorte HTC referencia se diferencia de los demás; que tiene un diámetro más pequeño para permitir la introducción del termopar en el recipiente.

19. Introducir el recipiente de referencia sólo montado en el segmento de polipropileno de referencia.

20. Apretar el recipiente de referencia en la misma forma que los otros vasos.




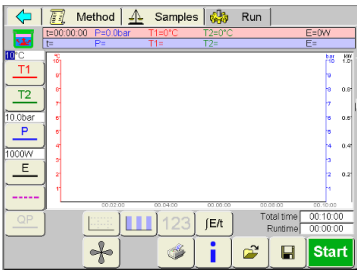
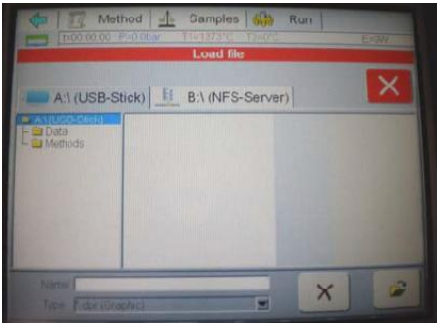
21. Introducir ahora el termopar en el recipiente de referencia, simplemente deslizando-en el sensor a través del agujero en el tornillo de HTC del segmento de referencia. El agujero para el termopar está alineado con el tubo protector, permitiendo que el sensor de temperatura para ser introducido completamente en el recipiente. Introducir completamente el sensor de temperatura en el termopozo, hasta que se corrija el conector a presión.
22. Introducir la placa superior del rotor segmentado; la placa se fija por los conectores a cada segmento de polipropileno individuo.
23. Levantar un lado de la placa superior para facilitar la introducción del segmento de referencia; a continuación, trasladar de nuevo la placa superior en su posición.
24. Desconectar el puente del dispositivo de control de temperatura ATC-400 automático del ETHOS.
25. Enchufar el sensor de temperatura, de nuevo tocando solamente el tapón metálico.
26. Este posicionamiento del rotor y del sensor es ahora correcta. Cerrar la puerta de la unidad y comenzar un programa de digestión (a continuación se especifica el uso del libro de aplicación)

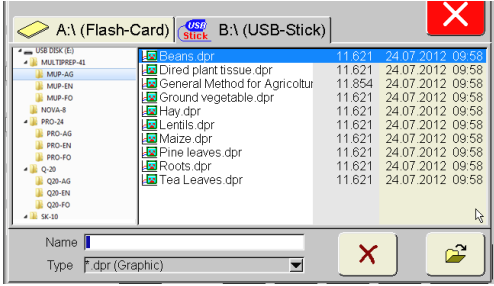
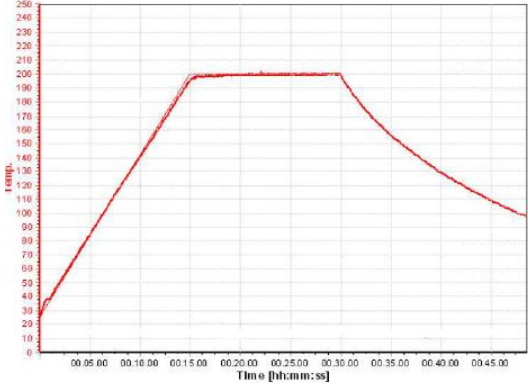
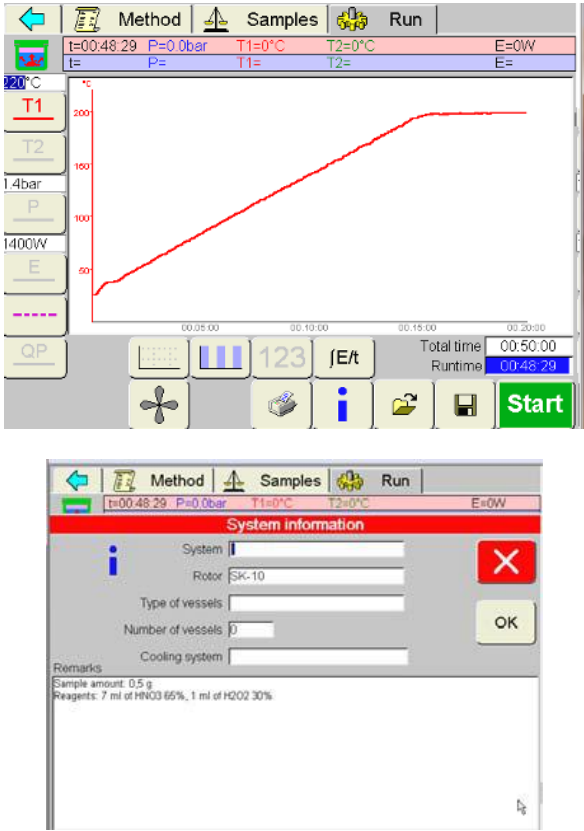
Libro de aplicación Milestone

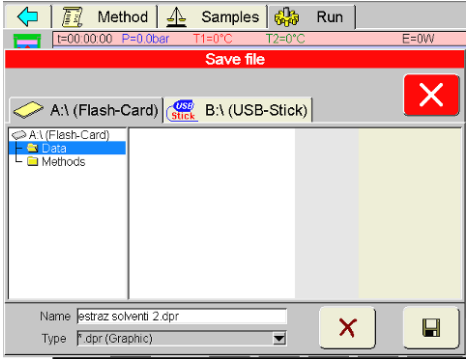
Los archivos de la aplicación se dividen en diferentes carpetas, de acuerdo con las configuraciones de rotor (SK10, SK12, etc) y los campos de aplicación (agricultura, medio ambiente, alimentos, etc)

En cada uno de las carpetas de campo de aplicación, se puede encontrar también un documento de Excel donde se incluyen todos los métodos disponibles (índice). El índice se puede abrir en un PC.

Tabla 4: Pasos para utilizar el equipo.

Paso	Descripción	Figura
1	Conecte la USB al terminal 660, en la conexión posterior	
2	<p>Encienda la unidad, inicio de sesión, abra la página de ejecución y seleccione el icono </p> <p>Los métodos sólo se pueden abrir desde la página de "Corrido o Run"  Run</p>	
3	Elija la carpeta "USB-Stick"	

4	<p>Primero, seleccione su rotor y su campo de aplicación.</p> <p>A continuación, seleccione su aplicación de la lista y pulse sobre el indicador para abrir el expediente</p>	
6	<p>Pesar hasta 0,5g de muestra y adicionar 10mL de ÁcidoNítrico al 65%.</p> <p>El perfil de temperatura se ilustra en la figura</p>	
	<p>Pulse el icono i, para ver la información sobre el peso de la muestra, el tipo de reactivos y el volumen</p>	

	<p>Si desea guardar el archivo directamente en la Terminal 640, sólo tiene que pulsar el icono A:\(Flash-Card), seleccione la carpeta de tarjetas flash y guardarla.</p>	
<p>Notas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Potencia máxima: 1500W • Utilice un máximo de 500 vatios para operaciones con 3 o menos vasos simultáneamente. 		

Posterior al ciclo de digestión

1. Después de que el ciclo de calentamiento ha sido completado, dejar los vasos dentro de la cavidad de microondas durante el tiempo de enfriamiento. Establezca el tiempo de enfriamiento (ventilación) en el terminal del sistema.
2. Una vez que se completa el programa de microondas, alta temperatura y presión se alcanzan dentro de los vasos, de acuerdo con el procedimiento de preparación de la muestra aplicada. Por lo tanto, es necesario enfriar el rotor antes de abrir los vasos.
3. Colocar la estación de trabajo bajo una campana de humos y afloje con cuidado el tornillo en la parte superior de cada segmento individual, mediante el uso de la llave de torsión. Abrir los vasos muy lentamente, desde una cierta presión puede todavía estar presente, dependiendo del tipo de muestra, incluso si la temperatura es tan baja como la temperatura ambiente. Abrir el buque opuesto a su posición.
4. Retirar el recipiente del segmento de polipropileno.

5. Levantar con cuidado la tapa del recipiente, junto con el anillo indicador de teflón.
6. Enjuagar la parte inferior de la cubierta de teflón con agua destilada, la recogida de la misma dentro del recipiente.
7. Deslizar el recipiente de Teflón del escudo de protección HTC.
8. Verter la solución en un balón aforado de 50mL, lavado varias veces el recipiente de teflón con agua destilada. Repetir la misma operación con todos los buques en el rotor, incluyendo el recipiente de referencia.
9. Sus muestras son ahora listo para ser analizado.

Procedimiento de análisis

Para el uso de este instrumento es necesario tener previamente preparados los reactivos y posteriormente seguir con los pasos descritos a continuación:

1. Encender instrumento y computador
2. Abrir software
3. Instalar lámpara
4. Encender lámpara
5. Ingresar serial si es nueva lámpara
6. Abrir cilindro de nitrógeno y chequear presión a 5 psi en el punto de trabajo.
7. Chequeo de nivel de desechos (para evitar derrames)
8. Manguera de drenaje conectada (para evitar derrames)
9. Cargar o crear método
10. Configurar óptica (sin corrección de fondo si aplica inicialmente)

11. Instalar y alinear celda:
 - a. Ajustar altura si es necesario
 - b. Ajustar profundidad si es necesario
 - c. Ajustar quemador si es necesario
12. Configurar óptica (con corrección de fondo si aplica)
13. Ubicar reactivos
14. Arrancar VP100
15. Verificar flujo de reactivos y muestra
16. Encender extractor
17. Posicionar celda
18. Hacer auto cero
19. Verificar absorbancia con patrón de chequeo
20. Realizar ajustes para mayor absorbancia
 - a. Ajustar flujo de gas de arrastre(nitrógeno) si es necesario
 - b. Ajustar flujo de combustible si es necesario
 - c. ajustar velocidad de bomba peristáltica si es necesario
21. Establecer donde se guardaran los datos
22. Correr análisis
 - a. Blanco de reactivos
 - b. Curva
 - c. Blanco de reactivos
 - d. Blanco de muestra
 - e. Muestras – 1-10

- f. Blanco de muestra
- g. Control analítico
- h. Control de muestra
- i. Blanco de muestra
- j. Muestras
- k. Blanco de muestra

APAGADO:

- 23. Cerrar suministro de gas
- 24. Purgar gases (encender extractor)
- 25. Apagar lámparas
- 26. Cerrar software
- 27. Apagar instrumento

Nota: Entre 1 y 10 muestras se debe leer un control analítico de muestra que consiste en una muestra del lote seleccionada al azar y la cantidad de lecturas de estas muestras se hace dependiendo de la cantidad del número de muestras.

Procedimiento de limpieza de los vasos del microondas

1. Añadir 5 ml de HNO₃ y 5 ml de H₂O en cada baso;
2. Iniciar el siguiente programa de microondas:
 - 15 minutos a 1000 vatios 180° C
 - 5 minutos 1000 vatios 180 ° C;

3. Enfriar y abrir los vasos;
4. Enjuagar los vasos con agua destilada.

Control Analítico

Con cada lote de muestras (10 o menos) se deben correr, además, un estándar de control con una concentración que se pueda leer dentro de la curva de calibración y un duplicado de alguna muestra del lote. El análisis de los resultados obtenidos.

Tabla 5 Estándares de control para metales por absorción atómica por vapor frío

NIVEL	Volumen solución estándar de 1 mg/L (mL)	Volumen de aforo (mL)	Concentración (µg Hg./L)
Alto	1,0	50	20,0
Medio	0,30	50	6,0
Bajo	0,05	50	1,0

Conclusiones

- De acuerdo a los resultados obtenidos se puede definir que el equipo de absorción atómica que se utilizará para determinar la concentración de metales pesados que serán monitoreados mediante el uso de muestreadores pasivos, cumple con las condiciones mínimas y establecidas en la legislación para que pueda ser considerada como una medida confiable y aceptable por lo que se puede proceder con la recolección de los datos de la investigación.
- El protocolo definido para el análisis de las muestras recolectadas, cumple con las características definidas por la legislación y garantiza que los datos recolectados sean procesados de la manera correcta y que los resultados obtenidos sean confiables.

Referencias

Aguilar Martínez, Rocío (2010). Desarrollo del muestreador pasivo chemcatcher para la monitorización y cuantificación mediante gc-icp-ms de mercurio y compuestos órgano-estánicos en medios acuáticos (Tesis Doctoral). Recuperado de: <http://eprints.ucm.es/10912/>.

Aguilar Martínez, Rocío et al. (2008). Assessment of Chemcatcher passive sampler for the monitoring of inorganic mercury and organotin compounds in water. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 15, pp.75-90.

American Public Health Association, American Water Works Association y Water Pollution Control Federation. (2005). Metal by Flame Atomic Absorption. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed., New York,

Augulyte Aurelija y Bergqvist Paul (2007). Estimation of water sampling rates and concentrations of PAHs in a municipal sewage treatment plant using SPMDs with performance reference compounds. Environ. Sci. Technol., 41, pp. 5044–5049

Clarkson, Thomas (1998). Human Toxicology of Mercury. J. Trace Elem. Medic. 11, p.p 303.

Lenntech (2015). Tecnología de membrana. Recuperado de <http://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>

Plaisance, Hervé et al. (2002). Performances and Application of Passive Sampling Method for the Simultaneous Determination of Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide in Ambient Air. *Environmental Monitoring and Assessment*. 79, p.p 301-315.

University Of Portsmouth (2012). Chemcatcher Background and research. Recuperado de <http://www.port.ac.uk/research/chemcatcher/research/>

Vardoulakis, S; Lumbreras, J. & Solazzo, E. (2009). Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive diffusion tubes for exposure studies. *Atmospheric Environment*, 43, p.p 2509-2517.