

## Determinación de plomo en las aguas de los ríos Tílima, Hatibonico y afluentes de la cuenca San Pedro Camagüey.

Rubén del Toro Déniz<sup>a</sup>, Yosvany González Díaz<sup>b</sup>, Luis Ramón Bravo Sánchez<sup>c</sup>, Angel Mollineda Trujillo<sup>d</sup>.

### RESUMEN

Se evaluaron los niveles de plomo en las aguas de la cuenca San Pedro, Camagüey, debido a que dos de sus afluentes principales: los ríos Tílima y Hatibonico atraviesan la ciudad y son utilizados para el vertimiento de aguas albañales, sin previo tratamiento. También, en muchos puntos de su trayectoria varias empresas tienen un aporte significativo, por los vertimientos que realizan en los mencionados ríos. Con este propósito, se realizó un muestreo de campo en nueve puntos de los ríos, en el mes de Marzo (temporada de seca). Se tomó 1 L de muestra a una distancia de la orilla de 1,5 m y una profundidad de 30 cm. Se midió *in situ* el pH, la conductividad eléctrica y la temperatura del agua. Para la determinación cuantitativa de plomo en agua de río, se desarrolló una nueva metodología utilizando una técnica de absorción atómica (AAS) reportada, y empleando los métodos de preconcentración disponibles (extracción líquido – líquido y extracción en fase sólida). Se utilizó un instrumento para AAS Philips Pye Unicam SP9 procedente de Inglaterra; el plomo finalmente fue preconcentrado empleando una columna TSK constituida por 8-hidroxiquinolina azo-inmovilizada (enlazada) al copolímero vinílico “Toyopearl TSK” HW – 75F con tamaño de partícula: 60 – 100 mesh, la cual permitió mejorar la técnica analítica de espectrometría de absorción atómica por llama, pues se obtuvo un límite de detección igual a 0,09498 µg/L y un límite de cuantificación igual 0,2855 µg/L. Se observó que los niveles de plomo determinados para las muestras de agua de río analizadas se encontraban dentro de los límites establecidos < 50 µg/L.

**Palabras clave:** Contaminación de ríos; Plomo; Espectrometría de absorción atómica; Extracción en fase sólida

### ABSTRACT

Lead levels in San Pedro, Camagüey, basin waters were evaluated, taking into account that two of its main feeders: Tílima and Hatibonico rivers cross the City and they are used for the delivery of drain waters, without previous treatment. Also, in many points of their path, several enterprises have a significant contribution, due to the deliveries made in mentioned rivers. For that purpose a field sampling in nine points of the rivers was carried out in March (dry season). One liter of water sample was taken at 1,5m far from the border and 30 cm deep. The pH, electrical conductivity, and water temperature were measured in situ. For the quantitative determination of lead in river water, a new methodology was developed using an already reported Atomic Absorption Spectrometry (AAS) technique and by means of available pre-concentration methods (liquid – liquid extraction and solid phase extraction). A Philips Pye Unicam SP9 AAS instrument (England) was used; lead amounts were finally pre-concentrated by a TSK column (8-hydroxyquinoline azo-immobilized (bound) to “Toyopearl TSK” HW – 75F vinilic copolymer with particle size: 60 – 100 mesh), that allowed to improve the flame AAS analytical technique, because a detection limit of 0,09498 µg/L and a quantitation limit of 0,2855 µg/L were obtained. It was observed that determined lead levels in analyzed river water samples were inside established limits < 50 µg/L.

**Key words:** Rivers pollution; Lead; Atomic Absorption Spectrometry; Solid phase extraction.

<sup>a</sup> Universidad de Camagüey  
<sup>b</sup> Ingeniero Químico

**INTRODUCCIÓN**

La contaminación por metales pesados de los recursos hídricos viene dada por dos fracciones fundamentales:

- 1- La litogénica, que no es más que la parte que se vierte de manera natural al ambiente como resultado de fenómenos geológicos, meteorización de rocas, lixiviación, desgasificación, erupciones volcánicas, etc.
- 2- La otra es producto de la actividad del hombre sobre el medio ambiente (antropogénica). Los metales pesados no pueden degradarse ni destruirse fácilmente, por lo que se consideran contaminantes estables y persistentes del medio ambiente; como consecuencia de ello se hace necesario el estudio y monitoreo de la calidad de

los recursos hídricos que acompañan las diferentes zonas o territorios habitados.

**MATERIALES Y MÉTODOS**

**Caracterización general de la zona de estudio.**

El río San Pedro está formado principalmente por los ríos Tinima y Hatibonico.

El Hatibonico nace entre las cotas de 120- 130 m sobre el nivel del mar (s.n.m) cerca del caserío “La Experiencia” a 10 km al norte de la ciudad de Camagüey.

El Tinima por su parte nace a 6 km al norte de la ciudad de Camagüey y atraviesa la misma por la parte oeste, a aproximadamente a 2 km al sur de la ciudad.

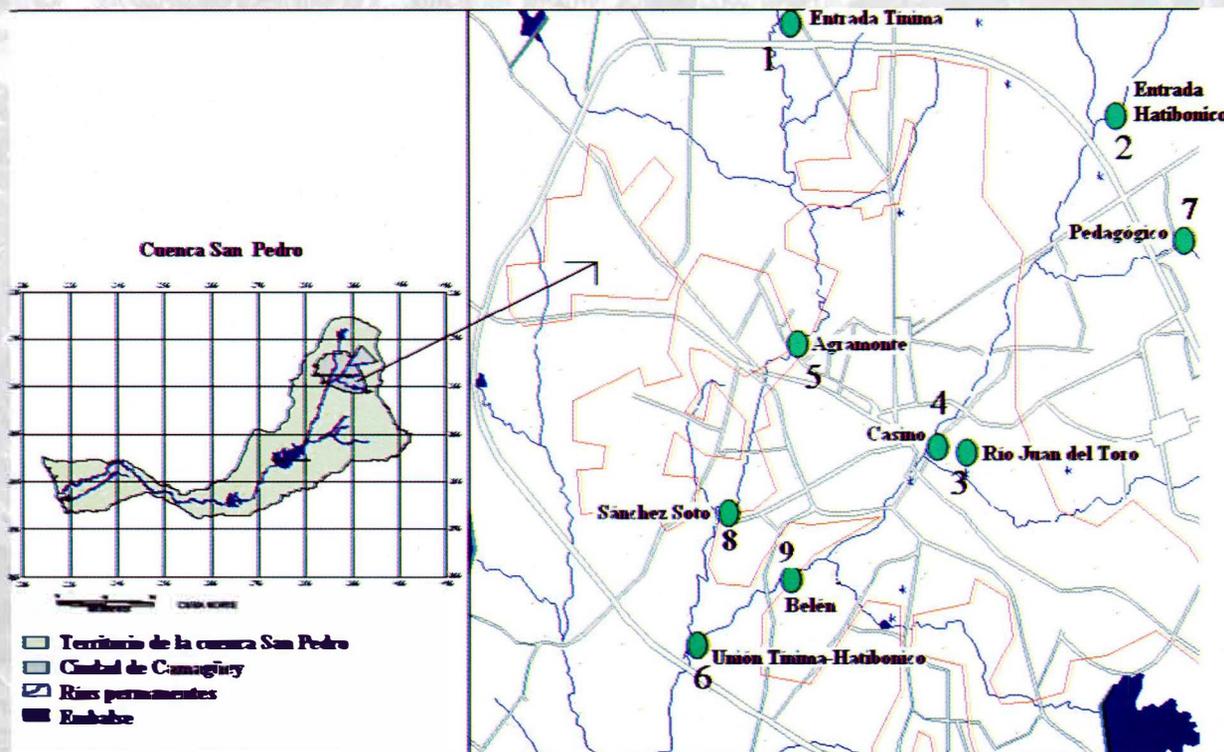


Figura1. Mapa de la cuenca San Pedro, Camagüey, puntos de muestreo.

Toma de muestra de los ríos Tinima y Hatibonico. Se tomó 1 L de muestra a una distancia del borde de 1,5 m y una profundidad de 30 cm, colectadas en frascos de polietileno.

Se filtraron a través de filtros de jeringa de polidivinildifluoruro de 0,45 µm (tamaño de poro) y se acidificaron con HNO3 al 1 % v/v hasta obtener un pH menor que 2 (pH=1,85), para reducir la interferencia por materia orgánica, y convertir todo

el metal a una forma libre determinable por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) de llama.

Sistema de análisis por inyección en flujo (FIA). El sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) para la preconcentración y detección de plomo en muestras de agua de río por AAS se aprecia en la Figura 2.

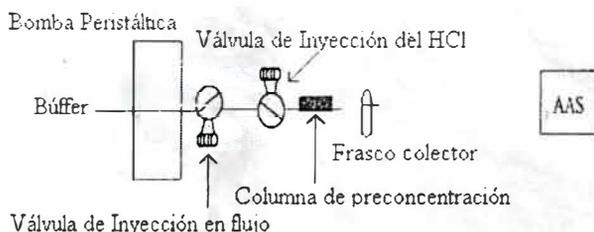


Figura 2. Sistema FIA para la preconcentración y detección de plomo total en agua de río por AAS.

Se utilizó una minicolumna de nylon y policarbonato con conexiones de teflón, cuyas dimensiones son: 5,5 cm de longitud y 5,0 mm de diámetro interno.

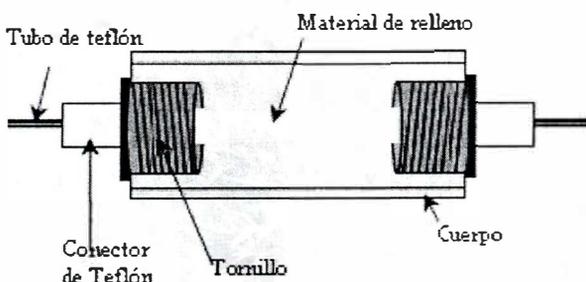


Figura 3. Diseño de minicolumna.

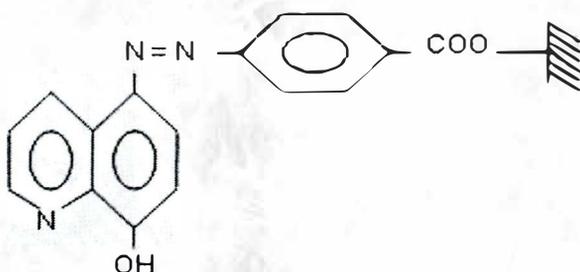


Figura 4. Estructura química de la TSK.

Como material de relleno se empleó: TSK, constituida por 8-hidroxiquinolina azo-inmovilizada (enlazada) al copolímero vinílico “Toyopearl TSK” HW – 75F con tamaño de partícula: 60–100 mesh (figura 4).

**RESULTADOS Y DISCUSION**

**Resultados de las mediciones de campo.**

En la tabla 1 se puede observar los valores de los parámetros medidos in situ en los diferentes puntos muestreados.

Tabla 1. Resultados de las mediciones in situ (pH, conductividad y temperatura)

Puntos	pH	Cond. (µS/cm)	T°(C)
Entrada Tinima(1)	7,74	1040	26,2
Entrada Hatibonico(2)	7,75	3460	28,5
Río Juan del Toro(3)	7,82	1421	26,4
Casino(4)	7,67	1508	26,4
Agramonte(5)	7,58	1352	26,1
Unión Tinima Hatibonico(6)	7,63	1782	27,1
Pedagógico(7)	7,76	1330	26,2
Sánchez Soto(8)	7,64	1781	27,6
Belén(9)	7,66	1823	27,8

Los valores de pH en todos los puntos muestreados se comportan de manera regular, o sea, dentro del intervalo de 7,58-7,82, lo que permite afirmar que el agua es ligeramente básica, favoreciéndose el proceso de precipitación del plomo, por las reacciones en las que participa en los cuerpos de aguas; este hecho justifica, además, las bajas concentraciones en las que suele encontrarse este metal en estas matrices. Esta regularidad se observa en la Figura 5.

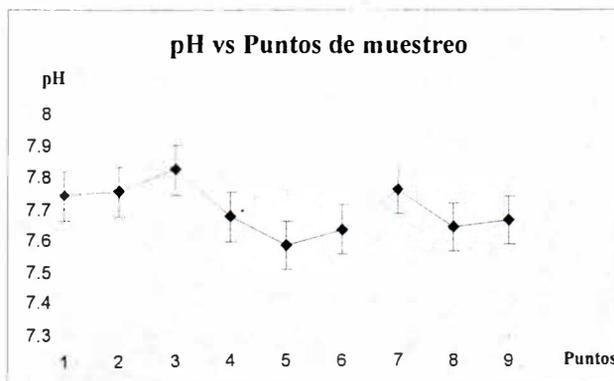


Figura 5. Comportamiento del pH en los distintos puntos.

Para el caso de la conductividad se aprecia que el punto 2, cuyo valor es igual a 3460 µS/cm, se diferencia significativamente del comportamiento regular que tienen los valores de los demás puntos, o sea, que está por encima del intervalo 1040-1823 µS/cm que se reporta en la tabla 1, por lo que se puede afirmar que la mineralización global del agua en este punto es elevada, hecho que se espera ya que en este sitio hay importantes vertimientos de la Planta Potabilizadora de Camagüey fundamentalmente, Hospital Amalia Simoni y Fábrica de Refractarios. En el gráfico 2 se muestra la anomalía existente en dicho punto.

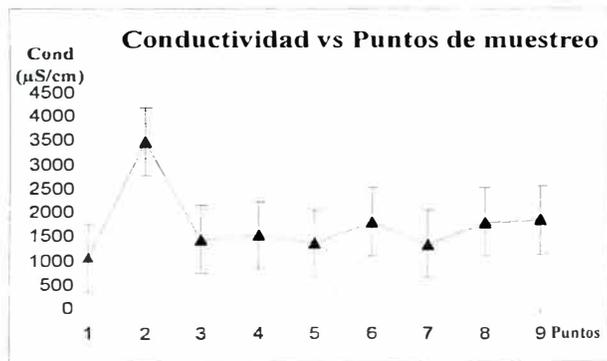


Figura 6. Comportamiento de la conductividad en los distintos puntos de muestreo.

**Análisis de plomo en agua de río por AAS directa.**

Al realizar la lectura de las muestras reales mediante AAS con nebulización directa en la llama se obtuvo como resultado valores de absorbancia dentro del intervalo de error del método (ruido de fondo), por lo que la concentración de plomo se encuentra por debajo del límite de detección de medición del instrumento de AAS (0,1 mg/L); por tanto, se requiere el empleo de métodos de preconcentración para mejorar la sensibilidad de las determinaciones.

**Análisis de plomo en agua de río por AAS, con extracción líquido-líquido.**

Los resultados del análisis de las muestras de agua de río se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la concentración promedio por punto, mediante AAS, con extracción líquido-líquido.

A (blanco)	Ecuación.	Puntos.	c(Pb) en µg/L
0,002	$y = 0,5823x - 0,003$	Entrada Tímina (1)	= LC
0,001	$R^2 = 0,9982$	Entrada Hatibonico(2)	< LC
0,002	<b>LD.</b>	Río Juan del Toro (3)	< LC
0,001	0,625 µg/L	Casino (4)	= LC
0,002	<b>LC.</b>	Agramonte (5)	1,328
0,002	1,1216 µg/L	Unión Tímina Hatibonico (6)	< LC
S = 0,0005164		Pedagógico (7)	1,603
<b>Factor de Preconct.</b>		Sánchez Soto (8)	< LC
12,5		Belén (9)	< LC

Analizando los valores que aparecen en la tabla anterior se puede observar que en la mayoría de los casos los valores de concentración se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método, lo cual genera dudas acerca de la eficiencia de la extracción realizada; debe recordarse que la Metil-Isobutilcetona es un disolvente orgánico que obliga a realizar cambios importantes en las condiciones de trabajo del instrumento de AAS, como son: el empleo de la lámpara de Deuterio para la corrección de fondo y la altura de la llama del quemador, que tiene que ser lo más baja posible, porque esta es combustible y produce interferencias espectrales. Esto justifica la búsqueda de una alternativa para el método de preconcentración, razón por la cual se empleó posteriormente la extracción en fase sólida (SPE).

**Evaluación de los parámetros de desempeño del método desarrollado para el análisis de plomo en agua de río por AAS y preconcentración por extracción en fase sólida (SPE).**

**Análisis de linealidad.**

**Linealidad instrumental.**

Se preparó una curva de calibración: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3 y 4 mg/L.

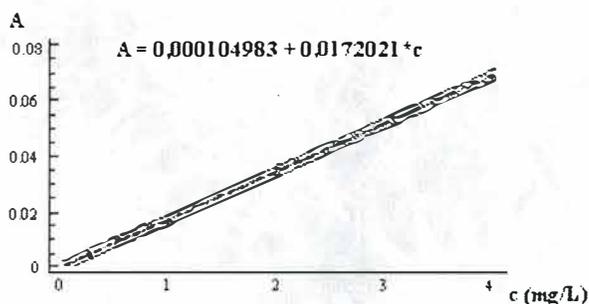


Figura 7. Resultado del ajuste lineal del modelo, para A vs c.

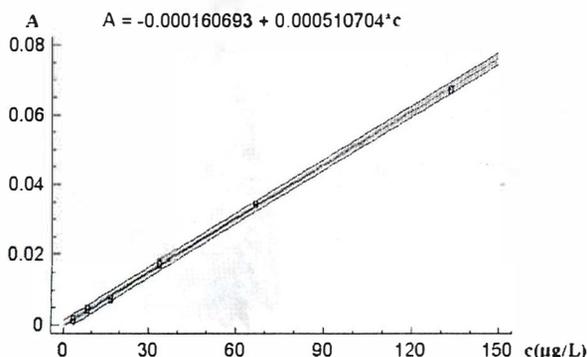
**Análisis de regresión lineal**

El estadístico  $R^2$  indica que el modelo ajustado explica el 99,9094 % de la variabilidad en la

absorbancia (A) respecto a un cambio de la concentración (c).

**Linealidad del método.**

Se preparó una curva de calibración: 3,33; 8,33; 16,67; 33,33; 66,67; 133,3 mg/L



**Figura 8.** Resultado del ajuste lineal del modelo, para A vs c.

**Análisis de regresión lineal.**

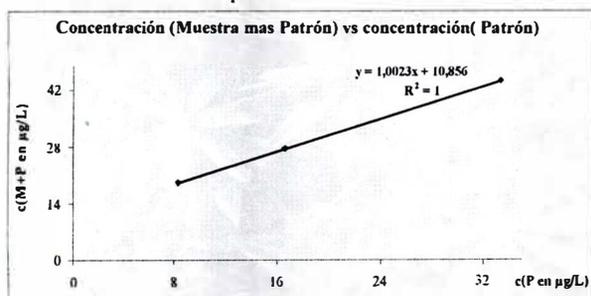
El estadístico R<sup>2</sup> indica que el modelo ajustado explica el 99,9253 % de la variabilidad en la absorbancia (A) respecto a un cambio de la concentración (c).

**Precisión de repetibilidad del método de AAS, con preconcentración en fase sólida.**

Luego de preparar 6 réplicas, preconcentrarlas y determinar la concentración a un patrón cuya concentración de plomo = 16,67 µg/L, se determinó el CV dando como resultado 1,13 % que es menor que el criterio adoptado 2 %.

**Exactitud.**

En el gráfico se observa la curva obtenida por el método de añadido recobrado. Como se puede apreciar la pendiente de la curva es igual a uno, lo cual concuerda con el criterio adoptado y da una medida de la elevada exactitud del método en las determinaciones de plomo.



**Figura 9.** Resultado del añadido recobrado del plomo en agua de río (Punto 9, Belén).

El porcentaje de recuperación promedio fue de 99,31 3 %, lo que demuestra la elevada exactitud en las determinaciones cuantitativas del plomo con este procedimiento, además de que el % de recuperación cae en el intervalo del criterio tomado para su evaluación (97 – 103 %)

**Tabla 3.** Resultados de la recuperación para una muestra de agua de río (punto 9, Belén).

	c(P añadida) en µg/L	c(Muestra) en µg/L	c(M+P) en µg/L	% de Recuperación
2 <sup>do</sup> Patrón	8,33	10,93	19,19	99,07
3 <sup>er</sup> Patrón	16,67	10,93	27,48	99,27
4 <sup>to</sup> Patrón	33,33	10,93	44,13	99,6

**Sensibilidad. Límite de detección y cuantificación.**

EL LD es igual a 0,09498 µg/L y el LC es igual 0,2855 µg/L. Como puede apreciarse, ambos son menores que 100 µg/L, por lo que esta metodología mejora la sensibilidad del método de determinación directa de AAS por llama y también el de preconcentración con extracción líquido – líquido (LD = 0,625 µg/L y LC = 1,1216 µg/L); también permite ser utilizada para la determinación de plomo en el control de la calidad de agua de río y agua potable según los criterios de concentración de plomo < 50 µg/L .

**Especificidad.**

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,0005 nm) y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento, por tanto, es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas; para que exista esta interferencia la separación entre las dos líneas tiene que ser menor a 0,1 Å. (10<sup>-10</sup> m)

**Análisis de las muestras de agua de los ríos Tímina y Hatibonico.**

Las diferentes muestras de agua de río fueron recogidas en varios puntos que pasan por la ciudad de Camagüey. Se realizaron tres réplicas a cada determinación de los nueve puntos muestreados y los resultados promedios se muestran en la siguiente Tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados de las determinaciones de plomo en muestras reales de agua de río, en los diferentes puntos

<b>A (blanco)</b>	<b>LD. en µg/L</b>	<b>Puntos.</b>	<b>c (Pb) en µg/L</b>
0,000	0,09498	Entrada Tíñima (1)	19,37
0,000	<b>LC. en µg/L</b>	Entrada Hatibonico (2)	12,5
0,000	0,2855	Río Juan del Toro (3)	11,49
0,000		Casino (4)	17,99
0,001		Agramonte (5)	20,26
0,000		Unión Tíñima Hatibonico (6)	11,27
<b>Des. Est. (S)=0.0004082</b>		Pedagógico (7)	24,30
<b>Factor de Preconct.</b>		Sánchez Soto (8)	20,76
30		Belén (9)	10,93

Como puede verse, los mayores valores de concentración de plomo en el muestreo realizado, se obtuvieron en los puntos: 1, 4, 5, 7 y 8 respectivamente, pero aún así se cumple con la norma  $\{c(\text{Pb}) < 50 \mu\text{g/L}\}$ , lo cual concuerda con lo que reporta la literatura sobre las concentraciones de plomo en aguas superficiales, debido a las reacciones que este metal presenta, también se observa claramente que los valores obtenidos se encuentran en todos los casos por encima del límite de detección y cuantificación calculado, por tanto el método empleado se ajusta al propósito de esta investigación, siendo adecuado y sensible.

## CONCLUSIONES

1. Las características del plomo, implican que es un metal de interés para la salud humana y para el medio ambiente.
2. El método desarrollado para la cuantificación de plomo en agua de río, con preconcentración en minicolumna rellena con TSK y AAS por llama como sistema de detección, permite llevar a cabo determinaciones semiautomáticas, constituyendo una alternativa asequible, pues supera en cuanto a sensibilidad a los métodos disponibles hasta el momento en Cuba (AAS directa) y en cuanto a costo a los métodos utilizados en países desarrollados (ICP-MS).
3. El método desarrollado es confiable pues presenta parámetros de desempeño adecuados, como la recuperación de 99,31 % y los límites de detección y cuantificación iguales a 0,0934 µg/L y 0,286 µg/L, respectivamente, que superan a los de otros métodos anteriormente descritos.

## RECOMENDACIONES

Emplear la metodología analítica desarrollada para la determinación de plomo en agua de río en el análisis de otras aguas cubanas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baccaro K, Degorgue M, Lucca M, Pione L, Zamuner E, Andreoli Y. 2006. Calidad del agua para consumo humano y riego en muestras del cinturón hortícola de Mar del Plata. *RIA*. 35(3):95-110.
- Hahn Schlam F, Miranda Salgado G, Pérez López F. 2006. Monitoreo de la calidad del agua del Río Texcoco mediante sensores selectivos de iones. *Agrociencia*. 40(003):277-87.
- Escalante JMdC. 2005. Principio de precaución y medio ambiente. *Revista Española de Salud Pública*. 79(2).
- Li Q, Wu Z, Chu B, Zhang N, Cai S, Fang J. 2007. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. *Environmental pollution*. 149(2):158-64.
- Galindo J, Vázquez Castán L, Cruz-Lucas M. 2005. Contaminación del Río Cazones, Veracruz, México durante el periodo octubre 2004–junio 2005. *UDO Agrícola*. 5(1):1317-9152.
- Bings N, Bogacerts A, C. Broekaert JA. 2006. Atomic Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 78(12):3917-46.
- Katsaounos CZ, Paleólogos EK, Karayannis MI. 2006. Flame atomic absorption determination of lead through on-line preconcentration by surfactant mediated glass wool retention. *International Journal of Environmental*

- Analytical Chemistry. 86(1):45 - 52.
- Elci L, Kartal AA, Soylak M. 2008. Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using. *Journal of Hazardous Materials*. 153(1):454-61.
  - Idris AM. 2007. On-line coupling of solid-phase extraction, derivatization reaction and spectrophotometry by sequential injection. *Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*. 56(3):330-5
  - Rekha D, Suvardhan K, Dilip Kumar J, Subramanyam P, Reddy Prasad P, Lingappa Y, et al. 2008. Retraction notice to "Solid phase extraction method for the determination of lead, nickel, copper and manganese by. *Journal of Hazardous Materials*. 155(1):393.
  - Xie F, Lin X, Wu X, Xie Z. 2008. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel. *Talanta*. 74(4):836-43.

Correspondencia:  
Ruben Del Toro Deniz  
Carretera Circunvalación Norte  
Km. 5 ½ Camaguey Cuba  
ruben.deltoro@reduc.edu.cu