

# PRÁCTICA PROFESIONAL SUPERVISADA

Realizada durante el 2019 en CITEMA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales), dentro de la UTN FRLP.

## Análisis de Contaminantes en Agua y Sedimentos del Río de La Plata



**Martins Barriga, Aylén**

**UTN FRLP**

**2019**



# TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>LUGAR DE EJECUCIÓN Y RECURSOS DISPONIBLES</b> .....	3
<b>PLAN DE TRABAJO</b> .....	4
<b>OBJETIVO</b> .....	4
<b>TAREAS A DESARROLLAR</b> .....	4
<b>MARCO DE DESARROLLO</b> .....	6
<b>ANTECEDENTES</b> .....	6
<b>INFLUENCIAS</b> .....	7
<b>METODOLOGÍA</b> .....	8
<b>MUESTREO</b> .....	8
<b>EQUIPOS UTILIZADOS</b> .....	9
<b>PROTOCOLOS</b> .....	14
<b>AFECCIONES</b> .....	27
<b>RESULTADOS</b> .....	29
<b>CONCLUSIONES</b> .....	31
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	33

# INTRODUCCIÓN

Dentro del marco de desarrollo de “Becas de Investigación y Servicio” de la UTN FRLP, se realizó el análisis de aguas y sedimentos de distintos puntos del Río de La Plata, con el fin de encontrar los distintos tipos de contaminantes presentes.

El Río de La Plata es el fin del recorrido de muchos efluentes provenientes tanto de las ciudades cercanas como de la Refinería Complejo Industrial La Plata (YPF S.A.). Si bien el consumo de agua de uso doméstico no proviene directamente del río, sino que se trata antes de proveerse, existen muchas personas que utilizan el Río de La Plata como medio recreativo para bañarse.

La contaminación del agua y sedimentos es la incorporación a los mismos de materias extrañas, como microorganismos, productos químicos, residuos industriales y de otros tipos. Estas materias deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para los usos pretendidos. Además, afecta la salud del hombre, la calidad de vida o el funcionamiento natural de los ecosistemas.

Los principales contaminantes que se espera encontrar son provenientes de aguas residuales y otros residuos que demandan oxígeno (materia orgánica principalmente, cuya descomposición produce la desoxigenación del agua), pesticidas, sustancias tensioactivas contenidas en detergentes, vertidos accidentales de petróleo minerales inorgánicos, sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por tormentas desde tierras de cultivo, e incluso calor, por vertido de aguas empleadas para refrigeración.

## LUGAR DE EJECUCIÓN Y RECURSOS DISPONIBLES

Las actividades fueron realizadas en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), ubicado dentro de las instalaciones de la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata (UTN FRLP).

Este centro de investigación cuenta con tres laboratorios y dos oficinas. Los laboratorios cuentan con todo el instrumental necesario para llevar a cabo los análisis fisicoquímicos que se detallarán en páginas posteriores: amplia variedad de buretas, pipetas y reactivos, equipos para medir conductimetría y pH, platinas calefactoras, balanzas, agitadores, erlenmeyers, tubos de ensayo, matraces, un equipo de ósmosis inversa con un conjunto de filtros y carbón activado para obtención constante de agua destilada, etc.

La ventilación e iluminación es la adecuada para llevar a cabo las tareas necesarias, existen campanas para venteo de gases, suministro de gas, agua, electricidad y aire comprimido, tomacorrientes, extractores, entre otros.

Además, cuenta con dos equipos de espectrofotometría UV, uno de IR, dos cromatógrafos, un equipo de espectrofotometría de absorción atómica y computadoras con distintos programas que proporciona la Universidad, que son de difícil acceso fuera de ella.

# PLAN DE TRABAJO

## OBJETIVO

El objetivo de este proyecto fue realizar un análisis fisicoquímico de aguas y sedimentos de distintos puntos del Río de La Plata, con el fin de encontrar los distintos tipos de contaminantes presentes y sus concentraciones. A continuación se enumeran los puntos de muestreo seleccionados:

- ✓ Río Santiago
- ✓ Cuatro Bocas
- ✓ Desembocadura calle 66 del Río de La Plata

Los análisis fisicoquímicos se realizaron según el Standard Method for Examination of Water and Wastewater ED 22. Éste contiene más de 400 métodos de laboratorio para análisis de sólidos disueltos, metales, cloro, olores, material orgánico, etc. Laboratorios a lo largo de todo el mundo recurren a esta referencia por su confiabilidad, precisión y exactitud. Es la fuente esencial de análisis de aguas para profesionales.

## TAREAS A DESARROLLAR

Las determinaciones que se llevaron a cabo tanto para análisis de agua como para sedimentos, fueron:

AGUA		SEDIMENTOS
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alcalinidad</li> <li>▪ Amonio</li> <li>▪ Clorofila</li> <li>▪ Cloruros</li> <li>▪ Conductividad</li> <li>▪ Fenoles</li> <li>▪ DQO</li> <li>▪ Pesticidas</li> <li>▪ Dureza</li> <li>▪ Fosfatos</li> <li>▪ Fluoruros</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nitratos</li> <li>▪ Níquel</li> <li>▪ Oxígeno Disuelto</li> <li>▪ pH</li> <li>▪ Silicatos</li> <li>▪ Sulfatos</li> <li>▪ Sólidos Fijos y Volátiles</li> <li>▪ Cobre, Plomo, Zinc, Cadmio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pesticidas</li> <li>▪ Metales</li> </ul>

# PLAN DE TRABAJO

Dentro de las tareas que se llevarán a cabo, se pueden mencionar:

## **Preparación y Estandarización de Soluciones**

- ✓ Calibración de equipos
- ✓ Realización de curvas patrón
- ✓ Toma de muestras en los puntos indicados y transporte de las mismas
- ✓ Preparación de las muestras, filtrado, eliminación las interferencias en cada caso y digestión.
- ✓ Seguimiento de los protocolos normalizados
- ✓ Utilización de espectrofotómetros UV, de absorción atómica y cromatógrafo
- ✓ Realización de cálculos y gráficos a partir de los datos extraídos.
- ✓ Análisis de datos y conclusiones.

# MARCO DE DESARROLLO

## ANTECEDENTES

El Río de la Plata es considerado un río y un estuario que se forma a partir de la confluencia de los ríos Uruguay y Paraná, siendo estos dos cuerpos de agua sus afluentes principales. Otros ríos, como el San Juan, el Santa Lucía, el Salado y el Luján llevan sus aguas hacia el Río de la Plata.

Mide 290 kilómetros de largo y tiene una anchura de 220 kilómetros. Buenos Aires y Montevideo se hallan en sus orillas. Por lo general, se reconocen dos sectores del río: el interior, que consiste en los tramos superior y medio; y el exterior, más ancho y profundo y en contacto más directo con el agua del océano. Ambos sectores están separados por una zona de arena llamada Barra del Indio, entre Punta Piedras y Montevideo. Por otra parte, se considera a Río de la Plata un estuario puesto que ahí se mezcla agua dulce y salada, y sus corrientes son controladas por las mareas provenientes del océano.

Es un río turbio, de color marrón. Esto se debe a los abundantes sedimentos que transporta, provenientes del Paraná y el Uruguay y que el viento y las mareas agitan. Cada año, los ríos de la cuenca acarrearán unos 57 millones de metros cúbicos de sedimentos.

En cuanto a los suelos, los dos sistemas de ríos contributivos reducen una inmensa cantidad de sedimentos cada año. La turbidez del agua en el Río de la Plata en Argentina se ve aumentada por las mareas y los vientos que dificultan la deposición de limo en la lecho. Cuando los sedimentos se asientan, el mineral y la materia orgánica forman grandes cardúmenes, bancos o barras. La costa argentina del estuario es baja; sus orillas son de desechos marinos y arena gruesa, y la costa está sujeta a inundaciones en algunos lugares. Las entradas a los puertos argentinos (incluida la de Buenos Aires) requieren un dragado constante.

A lo largo de la historia, diversas direcciones ambientales han realizado informe sobre las aguas costeras de Berisso, Ensenada y Punta Lara. En todos ellos se ha demostrado un grado alarmante de contaminación que pone en peligro la salud de todos los bañistas y pescadores. Se ha detectado presencia de desechos cloacales sin tratamiento adecuado, y vertido de efluentes a altas temperaturas o sin tratamiento previo. Así como también derrames accidentales de petróleo. Algunos han llegado a etiquetar el río de la Plata y sus pequeños afluentes como la “peor mancha ambiental” de Argentina.

# MARCO DE DESARROLLO

## INFLUENCIAS

La expansión urbana hace más sensible al Río de la Plata, debido a las cada vez mayores necesidades que deben satisfacerse. La agricultura, la ganadería, la actividad industrial y la construcción de represas, diques, canales y hasta carreteras representan una amenaza para la flora y la fauna, que ve sus hábitats cada vez más reducidos. La pesca excesiva, el turismo mal gestionado y la contaminación también son amenazas constantes.

Es común ver basura y aguas residuales flotando en el río. A pesar de que la Corte Suprema de Argentina solicitó un plan oficial para limpiar el cauce del río en 2008, poco se ha hecho.

Además de la basura y las cargas químicas provenientes de fuentes urbanas, los aumentos en la fertilización en las tierras de labranza que bordean el río han aumentado las microcistinas y la eutrofización moderada (el proceso por el cual el nitrógeno y el fertilizante fosforado causan proliferaciones de algas que privan al oxígeno de otra vida acuática).

Muchos desechos cloacales sin tratamiento, como se dijo anteriormente, caen en la costa del Río de La Plata. Existe una zona de Berisso llamado "caño de 66" que ha estado roto por más de 40 años y nada se ha hecho al respecto. El alto nivel de contaminación en los ríos podría terminar afectando el agua potable. Bacterias como enterococos y escherichia coli se acumulan en la ribera, a los que se suma la presencia de metales pesados como cromo y plomo. A esto hay que agregarle la cantidad de basura que se acumula, que llega de los arroyos entubados que descargan en el Río de la Plata. Este nivel de contaminación sólo permite que naden por allí especies adaptadas o más resistentes, como carpas, palometas o algún dorado que baja del Paraná.



# METODOLOGÍA

## MUESTREO

El muestreo es el primer paso para la determinación de la calidad de una fuente de agua o de sedimentos, por lo que la persona que recoge una muestra y la lleva al laboratorio es corresponsable de la validez de los resultados. En este sentido debe asegurarse que la muestra sea representativa de la fuente cuya calidad se desea evaluar, y que no se deteriore, ni se contamine antes de llegar al laboratorio, ya que la calidad de los resultados, depende de la integridad de las muestras que ingresan al mismo.

Los muestreos se realizaron a lo largo del año 2019 en los puntos nombrados anteriormente, en los objetivos, con una frecuencia de aproximadamente cada 15 días.

Como material de campo y su posterior preservación se utilizó:

- ✓ Envases de vidrio y de plástico rotulados con la ubicación de la toma de muestra, con buen cierre. Los mismos fueron lavados previo a su uso según norma.
- ✓ Guantes
- ✓ Heladeras para conservación de muestras
- ✓ Elementos para proteger las muestras de los efectos de la luz

De aguas se tomaron 1000 ml de muestra por sector, enjuagando unas dos o tres veces el envase previamente con el agua que contendrá como muestra. En cuanto a sedimentos, la cantidad en cada colección fue variable. Como es sabido, cada muestra contenía una gran cantidad de agua, aunque se trató de que fuera la mínima.

Los puntos de muestreo se hicieron en zonas estratégicas como puentes, muelles, orilla, donde el agua y los sedimentos se encuentran en circulación y NO estancados.

Cada vez que se necesitó más muestra, se trató de tomarla de las mismas coordenadas.

# METODOLOGÍA

## EQUIPOS UTILIZADOS

### ▪ Balanza



Nunca puede faltar un instrumento de pesaje, compuesto por un único receptor de carga (plato) donde se deposita el objeto para medir, con la sustancia de interés.

En este caso se utilizó una balanza cuya marca es Ohaus.

### ▪ pH-metro

Este instrumento, también esencial, es un sensor que utiliza el método electroquímico para medir el pH de una disolución.

Se utilizó un equipo marca Hanna Instruments.



### ▪ Conductímetro



El Conductímetro es un aparato que mide la resistencia eléctrica que ejerce el volumen de una disolución encerrado entre dos electrodos. La conductividad resultante se muestra de forma digital en una pantalla.

# METODOLOGÍA

## ▪ Cromatógrafo



Este equipo utiliza la técnica de cromatografía de gases para determinar la composición de una mezcla de productos químicos de una muestra. El cromatógrafo utiliza diversos gases en su operación, en función del analizador y tipo de detector. Se utilizó un equipo HP 6000 Series GC System.

## ▪ Centrífuga



Este equipo pone en rotación una muestra para, por fuerza centrífuga, acelerar la sedimentación de sus componentes o fases (generalmente una sólida y una líquida) según su densidad.



## ▪ Espectrofotómetro UV

El espectrofotómetro UV utiliza técnicas de espectroscopia molecular, fundamentadas en la absorción de la radiación por parte de la muestra en diferentes regiones del espectro electromagnético, provocando transiciones entre diferentes niveles energéticos de moléculas. Cada molécula posee un perfil espectral definido por sus niveles energéticos característicos. Entonces, la espectroscopia molecular se puede utilizar para el análisis cualitativo y para la caracterización de la materia.



# METODOLOGÍA

*Fundamento:* La relación existente entre la señal producida y la concentración de una sustancia en una muestra permite realizar un análisis cuantitativo.

## ▪ Digestor



Este equipo utilizado en digestiones para demanda química de oxígeno, realizadas a 150°C. El termorreactor para tubos se calienta automáticamente hasta alcanzar la temperatura establecida, manteniéndola constante hasta que la cuenta regresiva haya finalizado.

Se utilizó un digestor de marca Merck Thermo

## ▪ Espectrofotómetro de Absorción Atómica



La espectroscopia de absorción atómica es un método instrumental que permite medir concentraciones específicas de una muestra y determinar una gran variedad de elementos como Plomo, Zinc, Boro, Cobre, Plata, entre otros.

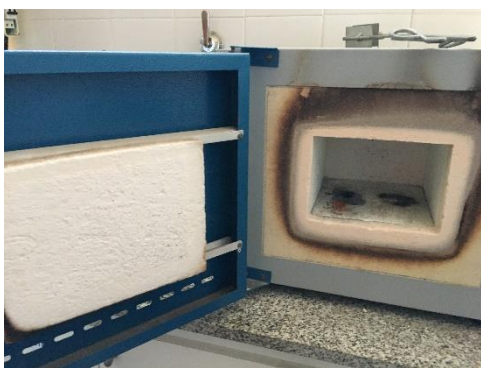
Se utilizó un equipo Varían SpectrAA 300 Plus.





# METODOLOGÍA

## ▪ Horno Mufla



Este horno es utilizado cuando se requieren alcanzar temperaturas mayores a 200°C. dentro de la mufla solo pueden utilizarse materiales de laboratorio refractarios, como un crisol de porcelana, debido a las temperaturas que el horno puede alcanzar (aproximadamente 1200°C)

## ▪ Lavador Ultrasónico

El presente lavador ultrasónico es de la marca Testlab.

En este caso fue utilizado para agilizar la extracción en muestras.



## ▪ Agitador Magnético



Es un dispositivo que posee una placa metálica sobre la que se coloca un vaso de precipitados con el líquido o disolución a ser agitada. En ella, se introduce un imán o pequeña barra imantada cubierta de un plástico inerte. Un motor eléctrico bajo la placa produce fuerzas magnéticas que ponen en rotación el imán, provocando el movimiento circular del líquido.

# METODOLOGÍA

- **Platina calefactora**

Éstas suelen utilizarse para calentar material de vidrio o su contenido. Poseen un selector de potencia que permite ajustar la emisión térmica y el tiempo necesario para calentar un determinado recipiente.



- **Estufa**



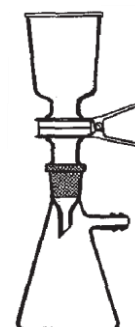
Durante el desarrollo del trabajo de laboratorio, es necesario secar muestras o filtros, y esterilizar recipientes de un laboratorio.

En este proyecto se utilizó una estufa Lonomex.

- **Equipo de Filtrado**

Este equipo, compuesto por un Matraz Kitasato, filtros y embudos, se utiliza para separación de sólidos, de una solución líquida, gracias a la utilización del material poroso conocido como filtro.

Para generar una presión de succión y así obligar al líquido a pasar por el filtro, se utiliza una bomba conectada a la red eléctrica.



- **Otros**

El resto de los instrumentos utilizados consistieron en los elementos básicos de laboratorio como tubos de ensayo, tubos de digestión, erlenmeyers, matraces, buretas, pipetas de doble aforo, probetas, vaso de precipitados, vidrios de reloj, entre otros.

# METODOLOGÍA

## PROTOCOLOS

### ➤ PARA ANÁLISIS DE AGUAS

Los protocolos utilizados para el análisis de aguas en los distintos puntos de muestreo son:

#### ALCALINIDAD

La alcalinidad del agua es su capacidad para neutralizar ácidos. Constituye la suma de todas las bases: hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, boratos, silicatos, etc.

Para conocer la alcalinidad total de una muestra, se realizó la alcalinidad a la fenolftaleína y posteriormente la alcalinidad total. Para la primera se utiliza fenolftaleína como indicador, y para la segunda, naranja de metilo. Se debe introducir en cada caso, en un Erlenmeyer 1 ml de indicador a la muestra, y esto debe ser llevado a 50 o 100 ml. Luego, se titula con ácido sulfúrico 0,1 N hasta el viraje de amarillento, a color naranja salmón o de rosado a incoloro.

#### AMONIO

Para determinar Amonio en las muestras de agua, se utilizó el método de Nesslerización, con un espectrofotómetro UV.

La sal de amonio del agua reacciona con el reactivo de Nessler alcalino, elevándose el pH del medio, por el cual se obtiene amonio. Esta reacción produce una coloración gradual de amarillo a pardo. El amonio se debe acomplejar con reactivo de Nessler para poder ser detectado.

Se utiliza también Sal de Rochelle para inhibir la precipitación de los iones residuales calcio y magnesio, en presencia del reactivo de Nessler alcalino, que podrían producir interferencias en la determinación.

La coloración gradual del amarillo a pardo, producida por la reacción amoníaco-Nessler, adquiere gran absorbancia en una amplia gama de longitudes de onda. La absorbancia del color amarillo característico se puede medir con sensibilidad aceptable en la zona de longitud de onda de 400 a 425 nm, cuando se dispone de un recorrido de luz de 1cm.

# METODOLOGÍA

## CLORUROS

El cloruro en forma de ion es uno de los aniones inorgánicos principales en el agua. La determinación de cloruros de las muestras de agua se realizó a través del método Argentométrico.

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato de potasio puede indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cloruro de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.

## CONDUCTIVIDAD

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Ésta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de medición.

Se determinó esta propiedad a través de un conductímetro.

## FENOLES

Son compuestos con Cl. Los fenoles forman compuestos clorados tóxicos. Son buenos pesticidas, pero tóxicos. Se encuentran mucho en aguas de áreas rurales. La exposición breve a niveles altos de fenol ha producido irritación de las vías respiratorias y temblores musculares. La exposición prolongada a niveles altos de fenol produjo daño del corazón, los riñones, el hígado y los pulmones. Teniendo en cuenta de que existen muchos individuos que deciden disfrutar de un baño en las aguas del Río, esto es algo que no puede dejar de analizarse.

Se realizó una determinación colorimétrica de fenoles en agua por método de la 4-aminoantipirina. Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a pH básico y en presencia de ferricianuro potásico no hidratado, para formar un compuesto coloreado de antipirina susceptible de una determinación espectrofotométrica a 510 nm.



# METODOLOGÍA

## DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno se define como la cantidad de un oxidante especificado que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalencia de oxígeno. En otras palabras, sería la cantidad de oxígeno que ciertos compuestos del agua utilizan para oxidarse, tanto orgánicos como inorgánicos.

Se utilizó un método colorimétrico para la determinación de DQO en aguas.

El procedimiento fue el siguiente:

- Se calentó el digestor una hora antes de usarlo. A 150°C
- Se prepararon 6 blancos. Cada uno con 2,5 ml agua destilada + 1,5 ml sol digestión + 3,5 ml reactivo de ácido sulfúrico. Este último se agregó gota a gota haciéndolo caer por las paredes del tubo ya que la reacción es muy exotérmica.
- Luego se taparon herméticamente los tubos y se agitaron varias veces sin invertir. Se usó careta de seguridad y guantes gruesos para ello
- De los 6 tubos de blancos, 3 fueron a ir a digestión con las 3 muestras problema, y los 3 blancos restantes no fueron a digestión. Se dejaron apartados.
- Se prepararon 3 tubos de muestra: en cada tubo de digestión se agregaron 2,5 ml de muestra problema + 1,5 sol digestión + 3,5 de reactivo de ácido sulfúrico. Se prepararon con los mismos reactivos que los blancos, pero en lugar de agua destilada, se introdujeron las muestras.
- Si al agitar se apreciara un color de muestra verde o azul, esto indicaría que se está fuera de rango de lectura y habría que repetir el procedimiento utilizando dicromato de potasio 0,25 N, titulando luego con sulfato ferroso amoniacal.
- Una vez hecho todo esto, se colocaron los 3 tubos de muestra, los 3 tubos de blanco y los estándares de control (para la curva del UV de dicromato en caso de usarlo) en el digestor precalentado, durante 2 horas. Luego, se retiraron y se dejaron enfriar.
- Se pusieron en distintos Erlenmeyer el contenido de los blancos digeridos en uno, los blancos no digeridos en otro, y las muestras en otro.
- Primero se tituló el FAS. Para eso, se volcó el contenido de los 3 blancos no digeridos en un Erlenmeyer y se le agregó dos gotas de ferroína
- Se tituló el FAS y se anotó el volumen gastado.

# METODOLOGÍA

Cuando se digiere una muestra, el ion dicromato oxida el material de la muestra. Esto da como resultado el cambio de cromo del estado hexavalente (VI) al estado trivalente (III). Ambas especies de cromo están coloreadas y absorben en la región visible del espectro. El ion dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) se absorbe fuertemente en los 400 nm. El dicromato de potasio remanente es determinado espectrofotométricamente a 600 nm.

## DUREZA

Para calcular la dureza total de las aguas, se utilizó un método titulométrico con EDTA. y sus sales de sodio forman un complejo de quelato soluble al añadirse a las soluciones de algunos cationes metálicos. Si a una solución acuosa que contenga iones calcio y magnesio a un pH  $10 \pm 1$  se añade una pequeña cantidad de colorante como negro de eriocromo-T la solución toma un color rosado. Si se añade EDTA como reactivo de titulación, los iones calcio y magnesio formarán un complejo, y la solución cambia del rosado al azul.

Se debe trabajar a un rango de pH de 10-10,1, para lo cual se agrega una solución reguladora (buffer) para mantener el pH constante a lo largo de todo el proceso.

Antes de comenzar, el EDTA debe titularse con patrón de  $CaCO_3$ , buffer, agua destilada y negro de eriocromo.

## FOSFATOS

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados en ortofosfatos; fosfatos condensados piro, meta y otros polifosfatos; y los ligados aromáticamente. Se determinó la concentración de fosfatos en el agua por método del ácido ascórbico.

Se procedió de la siguiente manera:

- Se realizó una curva de calibración en el espectrofotómetro UV
- En cada Erlenmeyer se introdujeron 50 ml de muestra + una gota de fenolftaleína. En caso de haber un color rosado, se agregó gota a gota ácido sulfúrico 5N hasta que virase.
- Luego, se agregaron 8 ml de reactivo combinado y se agitó bien. El reactivo combinado preparado tiene una duración de 4 horas nada más.

# METODOLOGÍA

Luego de 10 minutos y antes de los 30, se midió la absorbancia a 800 nm para obtener la concentración de fosfatos.

## FLUORUROS

El fluoruro puede aparecer naturalmente en el agua o se puede adicionar en cantidades controladas. Cuando el nivel de fluoruro excede los límites recomendados puede producirse fluorosis. En casos raros la concentración natural de fluoruros puede acercarse a los 10 mg/l; esas aguas deberán defluorarse. Se utilizó el método de SPANDS para conocer la concentración de fluoruros en agua.

Luego de realizar la curva de calibración con patrones, se procedió de la siguiente manera:

- Se tomaron 5 ml de muestra problema y se le agregó 1 ml de (SPAND + zirconilo)
- Para preparar el blanco, se agregó 1 ml (spand + zirconilo) + 5 ml de agua destilada

Luego se midió en el espectrofotómetro UV la absorbancia a 570 nm y a partir de la curva se pudo conocer la concentración.

El método colorimétrico con SPANDS se basa entre la reacción entre fluoruros y una laca coloreada de zirconio. El fluoruro reacciona con la laca coloreada, disociando una parte de ella para dar un anión complejo incoloro ( $ZrF_6^{-2}$ ) y el colorante. Al aumentar el contenido de fluoruro, el color producido se hace cada vez más pálido. El método SPADNS tiene un rango analítico lineal de 0 a 1.40 mg F- /l. El uso de una calibración no lineal puede extender el rango a 3.5 mg F- /l.

# METODOLOGÍA

## NITRATOS

Para determinar nitratos en las muestras, se utilizó el método de espectrofotometría UV.

Se tomaron 50 ml de cada muestra y adicionarle 1 ml de HCl para eliminar posibles interferencias. Las mediciones se realizaron primero a 220 nm, y luego a 275 nm. Esto es porque en 275 nm, el equipo mide materia orgánica (lo cual es una interferencia para los nitratos). Entonces, a cada absorbancia de muestra en 220 nm (correspondiente a nitratos) se le restaron sus respectivas absorbancias en 275 nm (correspondientes a materia orgánica).

Las concentraciones se obtuvieron por interpolación de la curva de calibración (utilizando la absorbancia de la resta explicada anteriormente).

## OXÍGENO DISUELTO

Para determinar OD en las muestras, se utilizó el método yodométrico.

El método yodométrico se basa en la adición de manganeso divalente, seguido de álcali fuerte, a la muestra. El oxígeno disuelto oxida rápidamente una cantidad equivalente del precipitado disperso de hidróxido de manganeso divalente a hidróxidos con mayor estado de valencia. En presencia de iones yoduro, en solución ácida, el manganeso oxidado revierte al estado divalente, con liberación de yodo equivalente al contenido original de OD. Entonces se valora el yodo con una solución de tiosulfato.

El punto final de la titulación se puede detectar visualmente con indicador de almidón.

## pH

La determinación de pH en todas las muestras de agua se realizó por método electrométrico, con un pH-metro.

# METODOLOGÍA

## SILICATOS

Para su determinación, se utilizó el método colorimétrico del molibdosilicato.

A pH aproximado de 1.2 el molibdato amónico reacciona con sílice y cualquier fosfato presente para producir heteropoliácidos. El ácido oxálico se adiciona para destruir el ácido molibdofosfórico, pero no el molibdosilícico. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de sílice, la cual se mide en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 410 nm. La concentración se determinó mediante una curva de calibración.

## SULFATOS

Para determinación de sulfatos en las muestras se utilizó el método turbidimétrico. El principio en el que se basa este método es en que el ion sulfato precipita en un medio de ácido acético con cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) de modo que forma cristales de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) de tamaño uniforme.

Se midió la absorbancia luminosa de la suspensión de  $\text{BaSO}_4$  con un espectrofotómetro y se determinó la concentración de sulfatos por interpolación con la curva de calibración.

## COBRE, ZINC, PLOMO, CADMIO

El análisis cuantitativo de estos metales se realizó con el Equipo de Absorción Atómica mencionado en el apartado anterior.

Para iniciar este equipo, primero se debe abrir la llave de gas y provisión de acetileno, para el funcionamiento del mismo.

Una vez esto, se deben ingresar en el equipo los tubos de los metales correspondientes que se quieren testear, como muestra la imagen.



Luego se procede a encender el mechero, el cual variará el color de su llama según el metal que sea absorbido de la muestra.

Una vez iniciados todos los pasos anteriores, se debe calibrar el equipo con su Software correspondiente, utilizando muestras patrón de cada metal y así poder realizar las curvas de calibrado. Cabe

# METODOLOGÍA

remarcar que se debe trabajar, en lo posible, en el rango en el que se determinaron las curvas de calibración con los patrones.

Luego de toda esta preparación, el equipo está listo para su uso. Se le indica al Software que inicie la medición. El líquido de la muestra se succiona con un conducto muy pequeño (por medición toma aproximadamente 10 ml como máximo). Ese conducto atomiza la muestra, lo cual resultaría como un spray, y los electrones se excitan a un orbitales más altos gracias al calor de la llama, liberando una energía característica de cada metal. Ésta es recogida por un detector, que arroja el dato de concentración del metal en el Software a partir de la ley de Lamber-Beer y la energía liberada por la excitación de electrones.

Cada vez que se quiera testear un metal diferente, debe introducirse el tubo correspondiente al mismo (que deja pasar la longitud de onda característica del metal).

## ➤ PARA ANÁLISIS DE SEDIMENTOS

Las muestras de sedimentos fueron tomadas en los mismos puntos de donde se tomó el agua.

- El procedimiento para la determinación de **hidrocarburos** y **pesticidas** fue el siguiente:

Se tomó cada muestra y se filtró para eliminar la mayor cantidad de agua. Luego, se introdujo en un vaso de precipitados con la misma cantidad de sólidos que de sulfato de sodio, para secar los remanentes de agua. Esto se hace ya que, en secado con estufa, se perdería todo lo volátil.

Una vez esto, se lo dejó 5 minutos aproximadamente y se agregó diclorometano como disolvente de extracción.

Luego se puso en ultrasonido toda la mezcla de diclorometano + sulfato de sodio + muestra. Esto se realizó para agilizar la extracción. Se puso en ciclos de 15 minutos de la siguiente manera: cada 15 minutos se lo extrajo del ultrasonido, se lo sacó y se agregó más disolvente, para luego volver a ponerlo en ultrasonido 15 minutos. esto se realizó con cada muestra entre 3 y 4 veces.

Luego se centrifugó para extraer el líquido.

# METODOLOGÍA

Una aclaración: el agregado de sulfato de sodio con a la muestra, resulta exotérmico. Deben usarse los elementos de protección personal pertinentes para el manipuleo de las sustancias. Se debe asegurar el correcto mezclado de la muestra con el sulfato de sodio para asegurar el mayor contacto posible.

Otro cuidado que se tuvo que tener, fue no poner en contacto el diclorometano con plástico, ya que el diclorometano lo disuelve. Se aseguró utilizar materiales de vidrio.

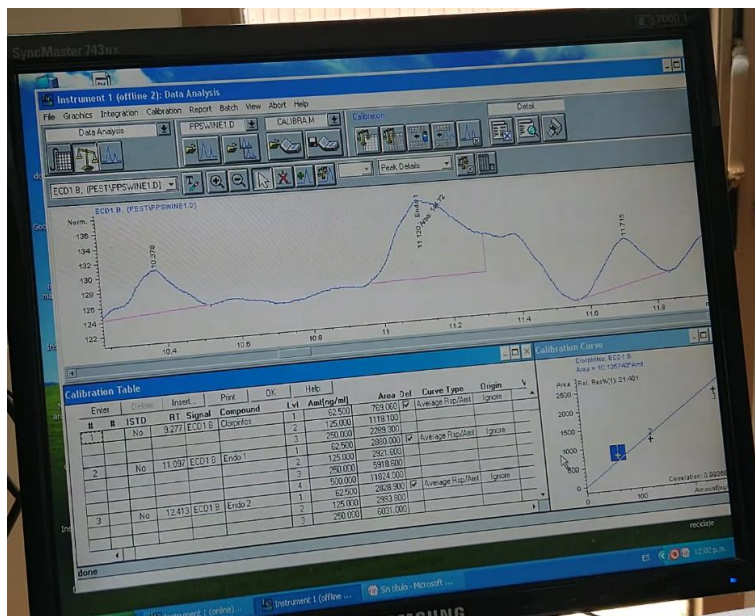
El líquido extraído de cada muestra se introdujo sobre un filtro, y se le agregó hexano, que se colectó en un Erlenmeyer ubicado en la parte inferior. El hexano es la fase móvil utilizada en el cromatógrafo. Se re-disuelve la muestra en ese disolvente para poder inyectarlas en el cromatógrafo. El procedimiento es el siguiente:

1. Primero se debe eliminar agua para proteger la columna del cromatógrafo y el agua no tape la señal. Se filtra la muestra con sulfato de sodio anhidro.
2. Los materiales de vidrio se lavan, en lugar de agua destilada (que es lo que se quiere eliminar), con hexano. Luego se ponen en la estufa para secar el material.
3. Se coloca un filtro en un embudo, y abajo un vaso de precipitados para colectar. Se agrega sulfato de sodio sobre el filtro (bastante, para asegurarse que se absorbió toda el agua de la muestra). Luego se hace un enjuague primario con hexano, para "lavar" y se pasa el líquido de la muestra por allí. Probablemente quede muestra retenida en el filtro. Entonces, se agrega más hexano para lavar.
4. Se recoge lo que toma el vaso de precipitados. Se supone que está libre de agua. Pues el sulfato de sodio la retuvo.
5. Se realiza un lavado en el matraz con la muestra en caso de que haya quedado en las paredes.
6. Ahora ya se tiene la muestra diluida en hexano, lista para ir al cromatógrafo. El equipo toma uno o dos microlitos
7. La jeringa siempre se debe limpiar y enjuagar primero con hexano. Por dentro y por fuera.
8. Se debe encender el programa del cromatógrafo, sestearlo y ponerlo en funcionamiento.



# METODOLOGÍA

A continuación, pueden verse imágenes del cromatógrafo usado, el programa y el elemento utilizado para tomar la muestra e introducirla en el equipo.





# METODOLOGÍA

- El procedimiento para la determinación de **metales** en sedimentos fue el siguiente:

Cada muestra se puso en mufla a 150°C por un día, en los materiales correspondientes. Luego del día, se hicieron graduaciones de 50°C, cada una hora hasta llegar a los 400°C.

Una vez esto, se sacaron las muestras y se le agregó a cada una, ácido nítrico para disolverlas.

El suero se extrajo de cada una de ellas, se pasaron a matraces y se los enrazó con agua destilada.

De esta forma, cada muestra estuvo lista para ser analizada en el espectrofotómetro de absorción atómica para los metales seleccionados.



# METODOLOGÍA



**Endosulfán:** es un pesticida de uso restringido, eficaz contra áfidos, gusanos de fruta, escarabajos, insectos que extraen jugos de las plantas, larvas de polillas y moscas blancas en una variedad de cosechas. No está aprobado para uso residencial. Se vende como una mezcla de dos formas diferentes de la misma sustancia química (llamadas  $\alpha$ - y  $\beta$ -endosulfán). El uso del endosulfán está restringido a ciertas cosechas. Puede ser liberado al aire, el agua y el suelo en áreas donde se aplica como pesticida.

# METODOLOGÍA

El endosulfán es aplicado directamente sobre las plantas y el suelo durante su uso como pesticida. En el suelo, el endosulfán se adhiere a partículas, lo que limita la movilización del suelo al agua subterránea. El  $\alpha$ -endosulfán y  $\beta$ -endosulfán se degradan en el suelo, pero el sulfato de endosulfán es más resistente.

El endosulfán puede entrar en el cuerpo humano a través del agua, los alimentos o el suelo. Los efectos sobre la salud de endosulfán dependen de la cantidad de endosulfán a la que se está expuesto y de la duración de la exposición.

Personas expuestas a niveles altos de endosulfán debido a ingestión intencional o en alimentos contaminados, o que se expusieron durante el rocío de endosulfán en cosechas sufrieron convulsiones y algunas fallecieron.

Los mismos tipos de efectos se han observado en animales expuestos brevemente a niveles altos de endosulfán.

Dos estudios de exposición ambiental de seres humanos sugirieron que endosulfán podría estar asociado con alteraciones en los niveles de hormonas tiroideas y hormonas sexuales en la sangre.

**Clorpirifós:** es un insecticida organofosforado cristalino que inhibe la acetilcolinesterasa causando envenenamiento por colapso del sistema nervioso del insecto. Se le conoce por muchos nombres comerciales.

El clorpirifós es moderadamente tóxico y la exposición crónica se ha relacionado con efectos neurológicos, trastornos del desarrollo y trastornos autoinmunes.

No es muy soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de aplicarse a cosechas o a animales. También se puede aplicar a cosechas en forma de cápsulas.

El clorpirifós se ha usado ampliamente en viviendas y en agricultura. No está permitido su uso para preparados biocidas de uso ambiental ni en la industria alimentaria. Ha quedado limitado a la agricultura y a nivel doméstico en jardines.

# AFECCIONES

Las afecciones en los humanos que consumen el Río a modo de recreación, y en la biota misma del ambiente, se indican a continuación en el cuadro:

	Efecto en Humanos	Límite Recomendado	Fuentes	Efecto en Ecosistemas Acuáticos	Límite Recomendado
<b>Alcalinidad (ppm)</b>	Consumo en exceso de aguas alcalinas produce problemas renales. No afecta al contacto con la piel	200	Rocas / Residuos varios	Se relaciona con el suministro de CO <sub>2</sub> para la fotosíntesis de plantas y fitoplancton, que representan la fuente de alimento de los peces. Niveles bajos significan niveles bajos de CO <sub>2</sub> : menos alimento para los peces dado que las plantas y el fitoplancton no pueden desarrollarse adecuadamente.	-
<b>Amonio (ppm)</b>	Problemas neuronales. Indica contaminación y presencia de bacterias fecales y patógenas	0,5	Descomposición bacteriana de urea y proteínas / Residuos industriales	Quema de branqueas, destrucción de capas mucosas protectoras, reducción de flujo de oxígeno, úlceras, hemorragias, muerte	1
<b>Clorofila (ppm)</b>	Ayuda al sistema inmunológico, digestivo, desintoxica, es antioxidante, etc.	-	Cianobacterias y organismos que contienen cloroplastos, lo que incluye a las plantas y a las diversas algas.	Biomolécula muy importante, crítica en la fotosíntesis, proceso que permite a las plantas y algas producir energía a partir de la luz solar.	0,025-4
<b>Cloruros (ppm)</b>	El ion cloruro es necesario en la dieta diaria (importante para riñones, sistema nervioso y la nutrición. Sin embargo, el cloruro de sodio puede causar problemas de salud a personas que sufren enfermedad del corazón o riñones.	350	Vertidos Industriales / Varios	En un rango de pH entre 6 y 7, la presencia de iones cloruro permite la existencia del ácido hipocloroso (HOCl), el cual es tóxico para los peces. De esta forma, en dicho rango de pH, a mayor nivel de cloruros, mayor nivel del ácido	-
<b>Conductividad (uS)</b>	Indicador de contaminantes	500-800	Concentración total de diversos iones	Algunos peces son intolerantes a algunas sales	1000
<b>DQO</b>	Una DQO alta indica una elevada presencia de materia orgánica y sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas que pueden ser perjudiciales.		Purines / Industrias / Residuos Urbanos	Eutrofización / Potenciación de Tóxicos	< 30
<b>Dureza (ppm)</b>	Consumo en exceso de aguas duras produce problemas renales. No afecta al contacto con la piel	400	Rocas / Residuos	Mismos que en alcalinidad	-
<b>Fenoles (ppm)</b>	Ingresa al torrente sanguíneo por consumo y contacto. Irritación en vías respiratorias, dolor de cabeza, ardor en los ojos	0,02	Desechos Industriales / Humos	Parálisis, lesiones en corazón, hígado, riñones y los pulmones y, en algunos casos, la muerte	100
<b>Fluoruros (ppm)</b>	Puede precipitar en fluoruro de calcio y generar problemas graves en huesos	2,5	Lixiviaciones de minerales que contienen este anión	-	-
<b>Fosfatos (ppm)</b>	Indicador de otros contaminantes	2	Tratamientos de aguas / Fertilizantes / Abonos orgánicos	Eutrofización / Crecimiento excesivo de algas	0,02

# AFECCIONES

<b>Nitratos (ppm)</b>	Metahemoglobinemia	45	Pesticidas / Residuos Industriales o Agrícolas	Eutrofización / Crecimiento excesivo de algas	10
<b>O Disuelto (ppm)</b>	Indicador de MO	7-9	Proveniente del oxígeno atmosférico / Consumido por diferentes organismos	Bajo nivel de Oxígeno / Muerte	> 4-5
<b>pH</b>	Acidificación	6,5 - 8,5	Industria / Lluvia Ácida	Fuera de este rango, dificulta la supervivencia de ciertas especies	6,0 - 8,0
<b>Silicatos (ppm)</b>	-	-	Degradación de rocas con sílice	No afecta a peces pero sí produce formación de algas marrones indeseables	100
<b>Sólidos Totales (ppm)</b>	-	1500	Agricultura / Industrias / Obras Públicas	Poca penetración de luz / colmatación	500
<b>Sulfatos (ppm)</b>	En exceso, deshidratación y efecto laxante	400	Rocas / Yeso / Residuos	-	-
<b>Cadmio (ppb)</b>	Intoxicación leve a severa por consumo de aguas o peces contaminados, en especial a bebés, niños y mujeres embarazadas. Puede producir problemas en el sistema respiratorio, digestivo y reproductivo, dermatitis, reacciones alérgicas,	0,001	Pinturas, recubrimientos, residuos industriales, residuos agrícolas, residuos urbanos, fuentes varias.	Letales o subletales. Eliminan competencia	1-1400
<b>Zinc (ppm)</b>		5			300 ppb
<b>Cobre (ppb)</b>		1			40
<b>Mercurio (ppb)</b>		0,01			1
<b>Plomo (ppb)</b>		0			50
<b>Níquel (ppb)</b>		0,025			4000
<b>Pesticidas Endosulfanos (ppb)</b>		0,01			0,1
<b>Pesticidas Clorpirifos (ppb)</b>		0,01			0,1

# RESULTADOS

## ➤ AGUAS

A partir de las determinaciones, realizadas por triplicado para una mejor precisión, se realizó el siguiente cuadro de resultados:

AGUAS					
	Río Santiago	Cuatro Bocas	Desembocadura 66	Promedio	Desv Est
Alcalinidad (ppm)	890	975	1010	<b>958,33</b>	61,71
Amonio (ppm)	17	36	20,5	<b>24,50</b>	10,11
Clorofila (ppm)	8110	8541	8440	<b>8363,67</b>	225,41
Cloruros (ppm)	106	216	166	<b>162,67</b>	55,08
Conductividad (uS)	950	1440	1145	<b>1178,33</b>	246,69
DQO	105	97	102	<b>101,33</b>	4,04
Dureza (ppm)	152	274	300	<b>242,00</b>	79,02
Fenoles (ppm)	2,1	1,5	3,52	<b>2,37</b>	1,04
Fluoruros (ppm)	0,5	0,47	0,48	<b>0,48</b>	0,02
Fosfatos (ppm)	0,2	0,5	0,5	<b>0,40</b>	0,17
Nitratos (ppm)	4,2	2,7	3,7	<b>3,53</b>	0,76
O Disuelto (ppm)	7,88	2,1	3,2	<b>4,39</b>	3,07
pH	8,2	6,65	6,96	<b>7,27</b>	0,82
Silicatos (ppm)	125	130	85	<b>113,33</b>	24,66
Sólidos Volátiles	No detect	No detect	No detect		
Sulfatos (ppm)	42,7	70,9	82,9	<b>65,50</b>	20,64
Cadmio (ppm)	0,01	0,013	0,011	<b>0,01</b>	0,002
Zinc (ppm)	0,093	0,107	0,098	<b>0,10</b>	0,01
Cobre (ppm)	0,012	0,0042	0,0062	<b>0,01</b>	0,00
Mercurio (ppm)	No detect	No detect	No detect		
Plomo (ppm)	0	0	0	<b>0,00</b>	0,00
Níquel (ppb)	0,5	1,9	1,6	<b>1,33</b>	0,74
Pesticidas Endosulfanos (ppb)	0,12	0,2	0,17	<b>0,16</b>	0,04
Pesticidad Clorpirifos (ppb)	0,04	0,11	0,09	<b>0,08</b>	0,04

# RESULTADOS

## ➤ SEDIMENTOS

Asimismo, puede verse a continuación un cuadro de resultados con las determinaciones realizadas a partir de los sedimentos de distintos puntos del Río de La Plata:

	SEDIMENTOS				
	Río Santiago	Cuatro Bocas	Desembocadura 66	Promedio	Desv Est
Zinc (ppm)	8	129	188	<b>108,33</b>	91,762
Cobre (ppm)	32	49	37	<b>39,33</b>	8,737
Mercurio (ppm)	No detect	No detect	No detect		
Plomo (ppm)	29	56	46	<b>43,67</b>	13,650
Níquel (ppm)	22	31	28	<b>27,00</b>	4,583
Pesticidas Endosulfanos (ppb)	2,8	3,8	3,6	<b>3,40</b>	0,529
Pesticidad Clorpirifos (ppb)	4,6	5,8	5,5	<b>5,30</b>	0,624



# CONCLUSIONES

La mayoría de los métodos elegidos para la determinación de compuestos en sedimentos y agua fueron útiles para la cuantificación de analitos estudiados. Algunos, como el método empleado para sólidos disueltos y mercurio, no arrojaron resultados que pudieran considerarse válidos. Esto evidenció la inutilidad de los mismos para concentraciones muy bajas de analito.

## ➤ **AGUAS**

Los datos de metales pesados determinados en diferentes muestras de agua del Río de La Plata no muestran, en términos generales, concentraciones mayores a ciertos valores de referencia aceptables.

En el caso del Plomo, de haberse encontrado, esto sería un gran problema dados los efectos que produce en la salud de cualquier ser vivo. Si el grado de exposición es elevado, ataca al cerebro y al sistema nervioso central, pudiendo provocar coma, convulsiones e incluso la muerte. No existe un nivel de concentración de plomo en sangre que pueda considerarse exento de riesgo. De todas formas, debe asegurarse no encontrar o encontrar la menor concentración posible en zonas donde puedan tener contacto seres humanos u otros seres vivos, para evitar afecciones a su salud.

En cuanto a los pesticidas, los límites se exceden mínimamente, con lo cual se debe tener un control estricto de la concentración de los mismos.

La alcalinidad, el amonio, DQO, fenoles (solo para humanos), fosfatos (solo para seres vivos del ecosistema acuático), OD en cuatro bocas y desembocadura 66, y silicatos (mínimamente para vida acuática), arrojaron resultados desde elevados hasta alarmantes. Esto perjudica muchísimo a las plantas y los peces que viven en el Río, no permitiéndoles desarrollarse de la mejor manera y ocasionándoles múltiples complicaciones en su salud. Además, el alto contenido de fosfatos permite una aparición excesiva de algas que dan aspecto de sucio, amarronado y contaminado.

Las determinaciones de cloruros, dureza, fluoruros, nitratos, oxígeno disuelto en Río Santiago, pH y sulfatos, no presentaron valores que afecten ni a humanos ni al ecosistema natural del Río. En el caso del OD, puede observarse que es el único lugar cuya concentración es propicia para el desarrollo de la vida acuática.



# CONCLUSIONES

En los otros dos puntos de muestreo, sin embargo, esto no es posible ya que las concentraciones de oxígeno disuelto no superan las 4 ppm.

## ➤ **SEDIMENTOS**

Aquí se dio algo muy particular. No existió ninguna determinación tanto de metales como de pesticidas que arrojará resultados atractivos. Por el contrario, éstos fueron excesivos.

La sencilla razón por la cual se presentan en estas elevadas concentraciones en las muestras de sedimentos y no de aguas, es por una cuestión de solubilidad. La mayoría de las partículas metálicas, en lugar de quedar como sólidos en suspensión o solubles en el agua, decantan al fondo y forman parte de los sedimentos.

Además, una gran parte es consumida por los peces y esto afecta tanto a sus generaciones futuras como a aquellas personas que efectúen su pesca y posterior ingesta de los mismos.

# BIBLIOGRAFÍA

- ✓ <https://www.monografias.com/trabajos5/anagua/anagua.shtml>
- ✓ <https://www.geoenciclopedia.com/rio-de-la-plata/>
- ✓ Baird, Eaton y Rice, 2017, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", Estados Unidos, Editorial Washington, 22da Edición.
- ✓ <https://riosdelplaneta.com/rio-de-la-plata/#Suelos>
- ✓ <http://www.fororiodelaplata.com.ar/la-contaminacion-en-el-rio-de-la-plata-continua-en-aumento/>
- ✓ [https://www.ecoportel.net/temas-especiales/agua/contaminacion\\_en\\_el\\_rio\\_de\\_la\\_plata/](https://www.ecoportel.net/temas-especiales/agua/contaminacion_en_el_rio_de_la_plata/)
- ✓ <https://www.eldia.com/nota/2018-2-25-4-58-13-un-cano-roto-hace-mas-de-40-anos-pone-a-berisso-a-la-cabeza-del-riesgo-sanitario-la-ciudad>
- ✓ [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts115.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts115.pdf)
- ✓ <http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol326.htm>
- ✓ [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs41.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs41.html)