

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR VISIBLE COMO UNA TÉCNICA PARA DETERMINAR CROMO HEXAVALENTE Y CROMO TRIVALENTE EN AGUA DEL RÍO ALBARREGAS EN MÉRIDA-VENEZUELA

VISIBLE MOLECULAR ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY AS A TECHNIQUE TO DETERMINE HEXAVALENT CHROMIUM AND TRIVALENT CHROMIUM IN WATER FROM THE ALBARREGAS RIVER IN MÉRIDA, VENEZUELA

Pedro Matheus Romero, María L. Portillo Olascuagas, Jessiree Azuaje Quintero, Laura Torres Villarroel, Arianne Abellán Ávila.

Laboratorio de Análisis Instrumental. Departamento de Análisis y Control.
Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Universidad de Los Andes.
Mérida. Venezuela 5101. Email: prmatheus23@gmail.com

Recibido: 04-04-2025

Aceptado: 26-04-2025

RESUMEN

Se realizó la determinación de Cr(VI) y Cr(III) en aguas del Río Albarregas del estado Mérida-Venezuela, utilizando Espectrofotometría Visible, analizando 21 muestras recogidas al azar (3 muestras de 7 sitios diferentes) provenientes de diferentes zonas del estado, que comprenden 3 Municipios (Campo Elías, Libertador y Santos Marquina). Se tomaron 125 ml de muestra de agua de cada efluente (por triplicado), midiendo su pH y su temperatura para posteriormente llevarlas al laboratorio. Las determinaciones de Cr(VI) y Cr(III) se realizaron utilizando el método de Biftalato ácido de Potasio, a longitudes de onda de 420 y 520 nm respectivamente, seleccionadas mediante barridos espectrales. La cuantificación se basó en la preparación de curvas de calibración con patrones de Cr(VI) y Cr(III). Los resultados obtenidos para los coeficientes de correlación (R) y los coeficientes de determinación (R²) indican una alta confiabilidad en el método utilizado. También es importante resaltar que el 90,48 % de las muestras analizadas, presentan concentraciones de Cr(VI) dentro de los valores de referencia o inferiores, lo cual es muy beneficioso dada la alta toxicidad de este ion. En el caso del Cromo trivalente, el 100 % de las muestras analizadas, presentaron concentraciones menores e iguales a los valores de referencia.

Palabras clave: Cromo hexavalente, Cromo trivalente, agua de río, toxicidad por Cromo, espectrofotometría visible.

Pedro Matheus Romero: Dr por la Universidad Autónoma de Madrid dentro del Programa de “Tendencias Actuales en Química Inorgánica y Avanzada”. España. MSc en Química Aplicada, Mención Electroquímica. Universidad de Los Andes ULA Venezuela. Diploma de Estudios Avanzados (D.E.A) por la Universidad Autónoma de Madrid dentro del Programa de “Tendencias Actuales en Química Inorgánica y Avanzada” España. Personal docente y de investigación de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis. ULA. Email: prmatheus23@gmail.com

María L. Portillo Olascuagas: Estudiante del 8vo. Semestre de Bioanálisis. ULA.

Jessiree Azuaje Quintero : Estudiante del 8vo. Semestre de Bioanálisis. ULA.

Laura Torres Villarroel: Licenciada en Bioanálisis. ULA.

Arianne Abellán Ávila: Licenciada en Bioanálisis. ULA.

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR VISIBLE COMO UNA TÉCNICA PARA DETERMINAR CROMO HEXAVALENTE Y CROMO TRIVALENTE EN AGUA DEL RÍO ALBARREGAS EN MÉRIDA-VENEZUELA

VISIBLE MOLECULAR ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY AS A TECHNIQUE TO DETERMINE HEXAVALENT CHROMIUM AND TRIVALENT CHROMIUM IN WATER FROM THE ALBARREGAS RIVER IN MÉRIDA, VENEZUELA

Pedro Matheus Romero, María L. Portillo Olascuagas, Jessiree Azuaje Quintero, Laura Torres Villarroel, Arianne Abellán Ávila.

Laboratorio de Análisis Instrumental. Departamento de Análisis y Control.
Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Universidad de Los Andes.
Mérida. Venezuela 5101. Email: prmatheus23@gmail.com

Recibido: 04-04-2025

Aceptado: 26-04-2025

ABSTRACT

Cr(VI) and Cr(III) were determined in the waters of the Albarregas River in the state of Mérida, Venezuela, using Visible Spectrophotometry. 21 randomly collected samples (3 samples from 7 different sites) were analyzed from different areas of the state, comprising 3 municipalities (Campo Elías, Libertador, and Santos Marquina). A 125 ml water sample was taken from each effluent (in triplicate), measuring its pH and temperature and then taking them to the laboratory. Cr(VI) and Cr(III) were determined using the Potassium Acid Biphthalate method at wavelengths of 420 and 520 nm, respectively, selected by spectral scans. Quantification was based on the preparation of calibration curves with Cr(VI) and Cr(III) standards. The results obtained for the correlation coefficients (R) and the coefficients of determination (R²) indicate high reliability in the method used. It is also important to highlight that 90.48% of the samples analyzed presented Cr(VI) concentrations within the reference values or lower, which is very beneficial given the high toxicity of this ion. In the case of trivalent chromium, 100% of the samples analyzed presented concentrations lower than or equal to the reference values

Key words: Hexavalent Chromium, Trivalent Chromium, River water, Chromium toxicity, visible spectrophotometry.

Pedro Matheus Romero: Dr por la Universidad Autónoma de Madrid dentro del Programa de “Tendencias Actuales en Química Inorgánica y Avanzada”. España. MSc en Química Aplicada, Mención Electroquímica. Universidad de Los Andes ULA Venezuela. Diploma de Estudios Avanzados (D.E.A) por la Universidad Autónoma de Madrid dentro del Programa de “Tendencias Actuales en Química Inorgánica y Avanzada” España. Personal docente y de investigación de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis. ULA. Email: prmatheus23@gmail.com

María L. Portillo Olascuagas: Estudiante del 8vo. Semestre de Bioanálisis. ULA.

Jessiree Azuaje Quintero : Estudiante del 8vo. Semestre de Bioanálisis. ULA.

Laura Torres Villarroel: Licenciada en Bioanálisis. ULA.

Arianne Abellán Ávila: Licenciada en Bioanálisis. ULA.

Introducción

El Cromo se encuentra en la naturaleza en estados de oxidación +2, +3, +6, siendo los más comunes, el Cromo (III) y el Cromo (VI). El estado hexavalente (Cr^{+6}) es el más importante desde el punto de vista toxicológico, lo presentan los cromatos, dicromatos y el ácido crómico. El Cromo es un oligoelemento presente en el organismo en forma trivalente (Cr^{+3}), indispensable en el metabolismo de la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos.

El hombre y los animales están expuestos al Cromo por vía inhalatoria (aire, humo del tabaco), por la piel o por ingestión (productos agrícolas, agua). El mayor peligro profesional ha sido el procesamiento del metal de cromita para producir cromatos (CrO_4^{-2}). Se encontró que los trabajadores expuestos tenían una elevada frecuencia de cáncer pulmonar. Entre las ocupaciones de riesgo están: minería, preservación de madera, soldadura, fabricación de cemento, industria de pinturas, industria del cuero, industria fotográfica, industria galvánica, trabajadores de metales y producción de acero inoxidable.^{1,2}

El agua es fuente natural de oligoelementos esenciales para la vida, dichos micronutrientes en cantidades ínfimas desempeñan un papel determinante como constituyentes de enzimas o como elementos que intervienen en la síntesis de las mismas. Niveles deficitarios o excesivos de metales esenciales pueden desencadenar daños para la salud.

El Zinc, Cobre, Selenio, Cromo y Manganeseo son algunos de los oligoelementos esenciales para la vida. Además de los metales esenciales, el agua potable puede contener metales tóxicos que pueden causar una serie de enfermedades en el ser humano.^{3,4}

Los metales pesados se caracterizan por tener efecto bioacumulativo y en concentraciones superiores a las recomendadas, han sido responsabilizados de causar daños en el sistema nervioso central y periférico, renal, hematopoyético

y esquelético, algunos también presentan efectos carcinogénicos. La gravedad de tales daños depende del grado y tiempo de exposición a dichos elementos.⁵

El agua puede ser contaminada por metales de manera natural o a través de diferentes procesos de captación, tratamiento, almacenamiento y distribución, afectando su calidad en el punto final de consumo.^{6,7}

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) establece que el nivel máximo de Cromo en el agua potable es de 0,10 mg/L (0,10 ppm), que incluye todas las formas de Cromo. La detección de especies de Cromo es una tarea desafiante, debido a los diferentes estados de oxidación que tiene este elemento. Los estados de oxidación más relevantes son +3 y +6, los cuales afectan la salud y el ambiente. El Cromo trivalente es relativamente inofensivo y juega un rol esencial en los procesos biológicos, mientras que el Cromo hexavalente es de 100 a 1.000 veces más tóxico que el Cromo trivalente.^{8,9}

El cromo hexavalente es un compuesto tóxico y cancerígeno. La exposición a Cr(VI) puede provocar malestar estomacal, problemas cutáneos, daños en órganos internos, alteraciones en el material genético, o en casos extremos, la muerte.^{9,10}

En Venezuela la concentración máxima de Cr(VI) recomendada por la OMS en aguas de consumo es de 0,05 mg/L.¹¹ Existen diversos mecanismos de entrada del Cromo en el organismo, uno de ellos es mediante la inhalación del aire contaminado, ya que cierta cantidad de este metal, entrará al cuerpo a través de los pulmones.

Algunas formas de Cromo pueden permanecer en los pulmones durante años. Otra forma es la ingestión, ya que un pequeño porcentaje entrará al cuerpo a través del tubo digestivo; y por contacto cutáneo, ocurre cuando la piel entra en contacto con el Cromo y pequeñas cantidades de él entran al organismo. La exposición al Cromo puede ocurrir por ingerir alimentos, bebidas o agua contaminada o por respirar aire contaminado. Se puede encontrar Cromo en el aire, el suelo y el

agua después de ser liberado durante la producción o durante la manufactura, uso o disposición de productos en base a Cromo. Generalmente no permanece en la atmósfera, sino que se deposita en el suelo y el agua, donde puede cambiar de una forma a otra, dependiendo de las condiciones presentes. La probabilidad de exposición más alta ocurre en las industrias metalúrgicas, pinturas y de curtido, en donde los trabajadores pueden estar expuestos a cantidades altas de Cromo en el aire.

Ocasionalmente se detecta Cromo en muestras de agua subterránea, agua potable o de suelo. La exposición al Cromo sucede cuando se ingieren las aguas o se tiene contacto con el Cromo presente en ellas. De aquí la importancia de analizar muestras de agua del Río Albarregas, tomadas en las cercanías de los efluentes de Empresas dedicadas al curtido de pieles y pintura de vehículos.^{12,13}

Desarrollo

En este estudio se recolectaron 21 muestras de agua elegidas al azar (3 muestras de 7 sitios diferentes) provenientes de diferentes zonas del estado, que comprenden 3 Municipios (Campo Elías, Libertador y Santos Marquina). Se tomaron 125 ml de muestra de agua de cada efluente (por triplicado), midiendo su pH y su temperatura para posteriormente llevarlas al laboratorio.¹⁴

El método utilizado para la determinación de Cr(VI) y Cr(III) se basa en una reacción de óxido-reducción donde el Cr(VI) reacciona con el Biftalato Ácido de Potasio [KHC₆H₄(COO)₂] en medio ácido para

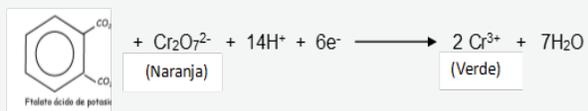


Figura 1: Reacción de Óxido Reducción para el Dicromato de Potasio (K₂Cr₂O₇) en presencia de Biftalato Ácido de Potasio.

dar origen al Cr(III). La utilización de la colorimetría (absorción Ultravioleta-Visible) para esta determinación se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI) de color naranja, que absorbe en longitudes de onda en torno a 420 nm y el Cr(III) de color verde que absorbe en torno a 520 nm, por lo que ambas especies, se pueden detectar independientemente.¹⁵

Las muestras de agua son procesadas y analizadas en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la Universidad de Los Andes en Mérida-Venezuela. A estas muestras se les observa su aspecto físico y se les mide temperatura y pH. Seguidamente son filtradas en papel filtro y acidificadas con H₂SO₄ hasta un pH de 2,0. Para seleccionar las longitudes de onda apropiadas para cada analito, se realizan barridos espectrales con un patrón de K₂Cr₂O₇ de concentración 50 mg/L desde 400 hasta 480 nm para Cr(VI) y desde 500 hasta 580 nm para Cr(III), obteniéndose las máximas absorbancias a 420 y 520 nm respectivamente. Las lecturas son realizadas en un Espectrofotómetro JENWAY 6310. Para las curvas de calibración (absorbancia vs concentración) se prepara una solución madre de K₂Cr₂O₇ a una concentración de 50 mg/L, a partir de la cual se prepararon soluciones de: 0,6; 1,2; 2,4 y 3,6 mg/L, tanto para Cromo(VI) como para

Tabla 1. Volúmenes utilizados en la preparación de soluciones patrones de Cr(VI) y Cr(III).

TUBO	ml K ₂ Cr ₂ O ₇ (50 mg/L)	ml KHC ₆ H ₄ (COO) ₂ (850 mg/L)	ml H ₂ O	ml H ₂ SO ₄ (c)	ml totales
1	0,00	0,80	1,70	2,50	5,00
2	0,12	0,80	1,58	2,50	5,00
3	0,24	0,80	1,46	2,50	5,00
4	0,48	0,80	1,22	2,50	5,00
5	0,72	0,80	0,98	2,50	5,00

Cromo(III). La solución de $\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ es preparada a 850 mg/L y el H_2SO_4 es concentrado. Seguidamente en 5 tubos de ensayos se realizan las preparaciones que se observan en la Tabla 1.

Las soluciones preparadas son agitadas suavemente y llevadas a la estufa a 160 °C durante 20 minutos. Luego se llevan a temperatura ambiente, para su posterior lectura en el Espectrofotómetro a 420 nm para Cromo (VI) y 520 nm para Cromo (III).

Para la lectura de las muestras de agua se coloca en los tubos de ensayo: 1 mL de muestra problema + 0,8 mL de $\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ + 0,7 mL de agua 18 MΩ + 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado. Igualmente se llevan a la estufa a 160 °C por 20 min. Estas soluciones se trasvasan a las celdas de plástico para su respectiva medición.¹⁴

Resultados.

Determinación de la longitud de onda de máxima absorción para Cromo (VI) y Cromo (III).

Se realiza un barrido espectral con solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 50 mg/L, con un rango de longitudes de ondas comprendidas entre 400–480 nm para Cr(VI) y 500–580 nm para Cr(III), obteniéndose los picos de máxima absorción a 420 nm para Cr(VI) y 520 nm para Cr(III). Dichos resultados pueden apreciarse en las figuras 2 y 3 respectivamente.

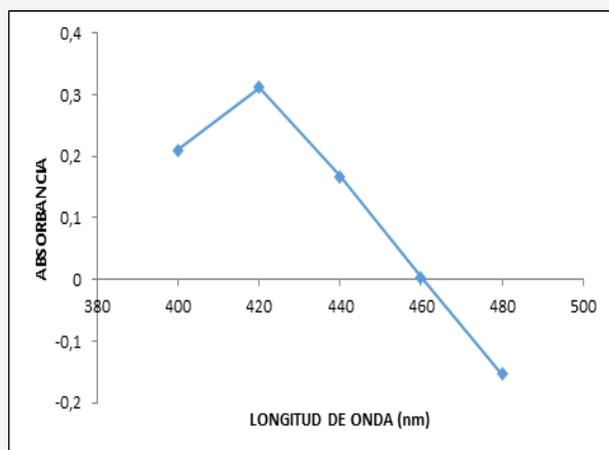


Figura 2. Absorbancias obtenidas a diferentes longitudes de onda para Cromo (VI). Concentración de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 50 mg/L.

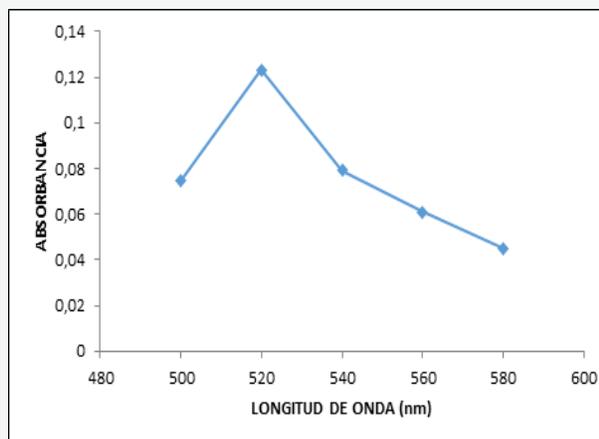


Figura 3. Absorbancias obtenidas a diferentes longitudes de onda para Cromo (III). Concentración de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 50 mg/L.

A partir de estos resultados se seleccionaron las longitudes de onda de 420 y 520 para Cromo (VI) y Cromo (III) respectivamente, debido a que en estas longitudes de onda, se observan los picos de máxima absorción para dichos analitos.

Optimización del pH.

Con el objetivo de seleccionar el pH óptimo para preparar los patrones para las curvas de calibración, se utilizaron soluciones 1,2 y 2,4 mg/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, las cuales fueron medidas a pH de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 (ver figuras 4 y 5).

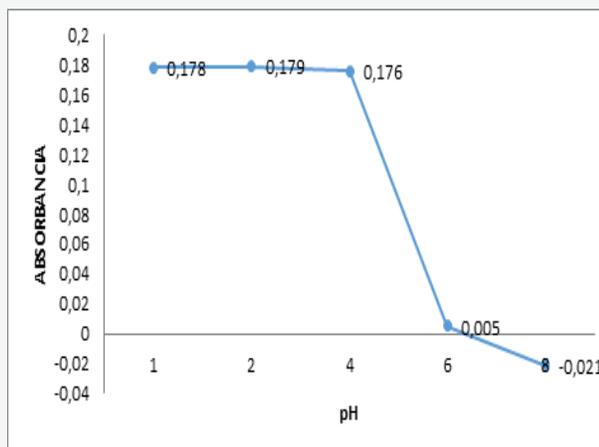


Figura 4. Absorbancias obtenidas a distintos pH con solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1,2 mg/L

En las figuras 4 y 5, se puede observar que a pH 2,0 se obtiene la mayor absorción para las 2 concentraciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizadas,

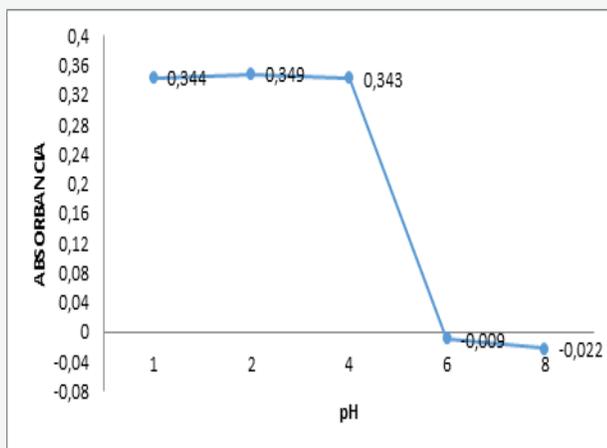


Figura 5. Absorbancias obtenidas a distintos pH con solución de $K_2Cr_2O_7$ 2,4 mg/L.

por lo cual, se utiliza este pH para preparar los patrones de las curvas de calibración de Cr(VI) y Cr(III).

Curvas de Calibración para Cr(VI) y Cr(III).

Se preparan dos curvas de calibración utilizando concentraciones de: 0,6; 1,2; 2,4; 3,6 mg/L de $K_2Cr_2O_7$ partiendo de una solución de 50 mg/L. De esta solución se toman volúmenes de 120; 240; 480 y 720 μ L, se le agregan 0,8 mL de $KHC_6H_4(COO)_2$ y completando con agua de 18 M Ω hasta 2,5 mL. Posteriormente se agregan 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado hasta completar un volumen final de 5 mL (ver Tabla 1).

Las soluciones preparadas se colocan en una estufa a 160 $^{\circ}$ C por 20 minutos y se llevan a temperatura ambiente para proceder a realizar las lecturas. En las figuras 6 y 7 se observan las absorbancias obtenidas para cada solución patrón de Cr(VI) y Cr(III), respectivamente.

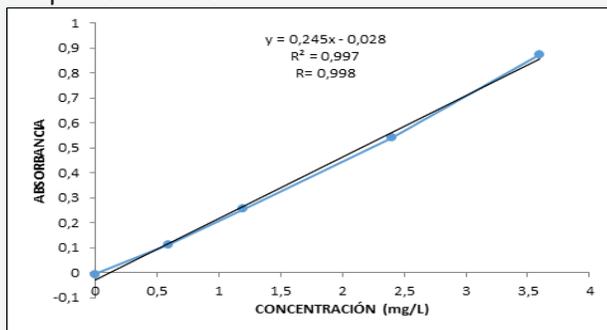


Figura 6. Curva de Calibración para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua del Río Albarregas.

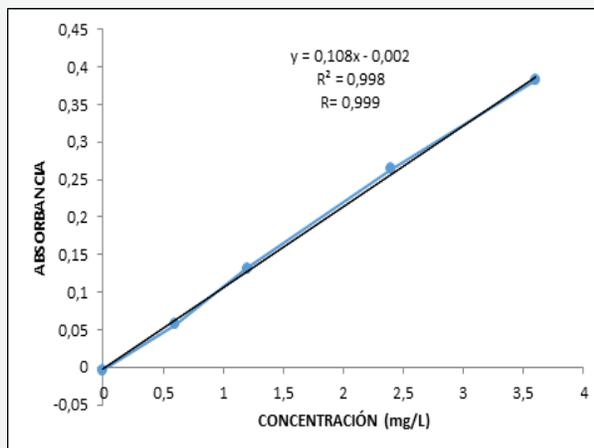


Figura 7. Curva de Calibración para la determinación de Cr(III) en muestras de agua del Río Albarregas.

Se determinan los coeficientes de correlación (R), obteniendo para el Cr(VI) un valor de 0,998 y para Cr(III) 0,999. Estos valores indican que existe una relación lineal directa entre las variables (absorbancia y concentración) y que mientras el valor de R se encuentre más cercano a la unidad, existe una dependencia total directa entre las variables, es decir, si X aumenta, Y aumenta en igual proporción, además indica que, como R es positivo, se dice que la correlación es positiva.¹⁶

Así mismo, los valores obtenidos para los coeficientes de determinación (R^2) son, 0,997 para Cr(VI) y 0,998 para Cr(III). Tomando en consideración que el coeficiente de correlación (R) de la regresión lineal debe estar entre 0,98 y 1,00 y el coeficiente de determinación (R^2) debe ser mayor a 0,95, podemos decir que el intervalo de concentración 0,0 hasta 3,6 mg/L satisface las condiciones de linealidad del método analítico para ambos analitos.¹⁷ Tanto R como R^2 son determinados utilizando el programa estadístico Excel 2010.

Parámetros Estadísticos.

⊗ Límite de Detección y límite de cuantificación.

Entre los parámetros estadísticos tratados en este estudio, se encuentran el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ). El LOD se determina como 3 veces la desviación típica de la media obtenida de

los resultados del blanco (3 desviaciones típicas corresponde a una confianza del 99 %), calculando su valor con la pendiente obtenida para una curva patrón.

$$LOD = 3.DS/m_{cal}$$

DS = Desviación estándar de los blancos.
 m_{cal} = Pendiente de la curva de calibración, calculada a bajas concentraciones.

El LOQ se calcula como 10 veces la desviación típica de la media de la muestra blanco. La cantidad o el contenido de las muestras se determina a partir de la curva patrón. Para ambas determinaciones (LOD y LOQ), se prepararon 15 blancos y se midieron sus absorbancias (ver Tablas 2 y 3).

$$LOQ = 10.DS/m_{cal}$$

Usando el valor de la pendiente obtenida en la curva de calibración para el Cr(VI) cuyo valor es 0,245 L/mg (ver figura 6), los límites de detección y cuantificación son:

$$LOD = 0,050 \text{ mg/L}$$

$$LOQ = 0,100 \text{ mg/L}$$

Para el Cr(III), el valor de la pendiente es igual a 0,108 L/mg (ver figura 7) y los límites de detección y cuantificación son:

$$LOD = 0,100 \text{ mg/L}$$

$$LOQ = 0,500 \text{ mg/L}$$

Estos resultados indican que en ambos casos los métodos utilizados son confiables. Para el Cr(VI) los valores (detectable y cuantificable), se encuentran por debajo del valor permisible por la OMS (0,500 mg/L). Para el Cr(III), las mínimas cantidades (detectable y cuantificable), son inferiores al valor establecido por la OMS (2,000 mg/L).

⊕Precisión.

La repetibilidad y la reproducibilidad son las dos medidas de precisión más comunes, ya que representan los 2 extremos de la precisión que se pueden obtener. Ambas dependen de la concentración del analito y en consecuencia, se determinan para varias concentraciones. En este estudio las lecturas de absorbancia son realizadas para el Cromo(VI) por 2 analistas (Analista 1 y Analista 2).

Cada analista efectúa 3 mediciones para 10 concentraciones de Cr(VI), dichas concentraciones fueron: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 y 0,10 mg/L. Seguidamente se promedian las absorbancias y se calcula la Media, la Desviación Estándar y el Coeficiente de Variación (ver Tabla 4).

Los resultados obtenidos por el analista 1 muestran que existe repetibilidad a partir de la concentración 0,05 mg/L, indicando cierta precisión en el estudio.

Tabla 2. Absorbancias obtenidas para el cálculo de LOD y LOQ en el Cr(VI).

Blanco	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Absorbancia promedio
1	0,003	0,003	0,005	0,0037
2	0,006	0,012	0,014	0,0107
3	0,014	0,010	0,009	0,0110
4	0,020	0,019	0,006	0,0150
5	0,006	0,006	0,006	0,0060
6	0,006	0,004	0,006	0,0053
7	0,006	0,006	0,006	0,0060
8	0,006	0,006	0,007	0,0063
9	0,007	0,008	0,007	0,0073
10	0,006	0,006	0,007	0,0063
11	0,006	0,007	0,007	0,0067
12	0,007	0,006	0,006	0,0063
13	0,004	0,007	0,005	0,0053
14	0,008	0,012	0,015	0,0117
15	0,016	0,019	0,028	0,0210

El valor de la media aritmética es de 0,0086 y el de la desviación estándar es 0,0046.

Tabla 3. Absorbancias obtenidas para el cálculo de LOD y LOQ en el Cr(III).

Blanco	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Absorbancia promedio
1	-0,005	0,007	0,001	0,0010
2	0,011	0,009	0,010	0,0100
3	0,009	-0,003	0,008	0,0047
4	0,006	-0,002	0,001	0,0017
5	-0,001	0,005	0,004	0,0027
6	0,001	0,002	0,003	0,0020
7	0,007	0,007	0,008	0,0073
8	0,009	0,005	0,007	0,0070
9	0,009	0,011	0,013	0,0110
10	0,002	0,002	0,003	0,0023
11	0,003	0,005	0,005	0,0043
12	0,006	0,006	0,007	0,0063
13	0,005	0,008	0,008	0,0070
14	0,009	0,009	0,009	0,0090
15	0,010	0,010	0,009	0,0097

El valor de la media aritmética es de 0,0057 y el de la desviación estándar es 0,0033.

Tabla 4. Evaluación de la Repetibilidad y Reproducibilidad del método (Analista 1).

Cr(VI) (mg/L)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
0,01	0,037	0,022	0,035	0,0313	0,0081	25,99
0,02	0,051	0,040	0,060	0,0503	0,0100	19,90
0,03	0,070	0,062	0,076	0,0693	0,0070	10,13
0,04	0,082	0,082	0,091	0,0850	0,0052	6,11
0,05	0,106	0,103	0,105	0,1047	0,0015	1,46
0,06	0,092	0,102	0,097	0,0970	0,0050	5,15
0,07	0,137	0,138	0,149	0,1413	0,0067	4,71
0,08	0,151	0,156	0,155	0,1540	0,0026	1,72
0,09	0,182	0,194	0,181	0,1857	0,0072	3,90
0,10	0,200	0,215	0,209	0,2080	0,0075	3,63

dEn el caso del analista 2, existe repetibilidad a partir de una concentración de 0,06 mg/L, mostrando cierta precisión, aunque un poco menor que en el caso de la analista 1 (ver Tabla 5).

Tabla 5. Evaluación de la Repetibilidad y Reproducibilidad del método (Analista 2).

Cr(VI) (mg/L)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
0,01	0,016	0,017	0,017	0,0167	0,0006	3,46
0,02	0,020	0,022	0,017	0,0197	0,0025	12,80
0,03	0,045	0,058	0,050	0,0510	0,0066	12,86
0,04	0,068	0,059	0,075	0,0673	0,0080	11,91
0,05	0,072	0,095	0,100	0,0890	0,0149	16,78
0,06	0,110	0,114	0,113	0,1123	0,0021	1,85
0,07	0,113	0,117	0,121	0,1170	0,0040	3,42
0,08	0,126	0,130	0,124	0,1267	0,0031	2,41
0,09	0,173	0,178	0,170	0,1737	0,0040	2,33
0,10	0,192	0,201	0,198	0,1970	0,0046	2,33

Con respecto a la reproducibilidad, los resultados obtenidos entre ambos analistas, indican ciertas desviaciones, probablemente debido a las bajas concentraciones utilizadas en el estudio.

Cabe destacar que existen algunos valores que entran dentro del límite del coeficiente de variación ($\leq 5\%$), posiblemente por la misma razón.

Determinación de los niveles de Cr(VI) y Cr(III) en agua del Río Albarregas.

Una vez analizadas las muestras de agua del Río Albarregas y obtenidas las absorbancias de dichas muestras, se procede a determinar los niveles de Cr(VI) en cada una de ellas utilizando la fórmula:

$$C_M \times Abs_{.M} = C_P \times Abs_{.P}$$

donde:

C_M : Concentración de la muestra;
 $Abs_{.M}$: Absorbancia de la muestra.
 C_P : Concentración del patrón;
 $Abs_{.P}$: Absorbancia del patrón.

En la Tabla 6 se observa que de un total de 21

muestras analizadas, para el Cr(VI) el 61,91 % de las muestras, se encuentran dentro de los valores de referencia. Así mismo, el 28,57 % de las muestras, presentan niveles inferiores a los valores de referencia y el 9,52 % presenta niveles superiores a los valores de referencia.

En el caso del Cr(III), el 71,43 % de las muestras se encuentran por debajo de los valores de referencia y el 28,57 % dentro de los valores de referencia. En el caso del Cr(III) no se encuentran valores superiores a los valores de referencia.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la determinación de Cr(VI) y Cr(III) en agua del Río Albarregas.

ANALITO	Nº de muestras	(a) (mg/L)	(b) (mg/L)	(c) (mg/L)
Cr(VI)	21	6	13	2
(%)	100	28,57	61,91	9,52
Cr(III)	21	15	6	0
(%)	100	71,43	28,57	0

(a) Concentración menor a valores de referencia. (b) Concentración dentro de los valores de referencia. (c) Concentración mayor a valores de referencia. *El valor de referencia recomendado por la OMS para Cr(VI) se encuentra entre 0,1 y 0,5 mg/L y para Cr(III) $\leq 2,00$ mg/L.^{11,18}

Es importante recordar que el Cromo es uno de los elementos que puede encontrarse en las aguas residuales procedentes de procesos industriales y que su toxicidad depende del estado de oxidación y de la concentración en que se encuentra, siendo de especial importancia la eliminación de Cromo hexavalente presente en los sistemas acuosos, por su reconocido carácter cancerígeno.

En este estudio hay que resaltar que el 90,48 % de las muestras de agua analizadas, presentan concentraciones de Cr(VI) dentro de los valores de referencia o inferiores, lo cual es muy beneficioso dada la alta toxicidad de este ión. Por otro lado, y aunque el cromo trivalente tiene una toxicidad mucho menor que el cromo hexavalente, es de suma importancia que el 100 % de las muestras analizadas, tengan concentraciones menores e iguales a los valores de referencia.

En España, el Cromo está incluido en la lista de sustancias preferentes del Real Decreto 995/2000, por el que se fijan los objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes en las aguas superficiales continentales.¹⁹

Conclusiones

La contaminación de aguas y aguas subterráneas por Cromo representa un grave problema ambiental para los países. Las centrales térmicas y otras instalaciones de combustión, seguidas de las plantas de gestión de residuos y aguas residuales, son los contribuyentes industriales más relevantes a la emisión de Cromo en el agua.

En el Río Albarregas es bien sabido que varias empresas descargan productos de desecho que contienen Cromo, tal es el caso de talleres mecánicos, talleres de pintura, curtido de pieles, entre otras. Entre las posibles formas de Cromo, el hexavalente es el más tóxico porque puede causar daños peligrosos a la salud humana. La genotoxicidad del Cromo, una vez introducido en las células humanas, puede manifestarse favoreciendo la inestabilidad genómica, la aparición de cáncer, la detención del ciclo celular y la apoptosis. En consecuencia, la elección de las estrategias de remediación óptimas para recuperar aguas y aguas subterráneas de la contaminación por Cr es un paso crucial para los entes gubernamentales, dado que se ha convertido en un problema de salud pública.

A pesar de lo anterior, es importante decir que los niveles de Cr(VI) encontrados en un 90,48 % de las muestras de agua analizadas, se encuentran dentro de los valores de referencia o inferiores, lo cual es muy beneficioso dada la alta toxicidad de este ión. En cuanto al cromo trivalente, que tiene una toxicidad mucho menor que el cromo hexavalente, el 100 % de las muestras analizadas presentan concentraciones menores o dentro de los valores de referencia.

Esto obliga a muchas empresas a aplicar tecnologías de prevención de la contaminación y de recuperación del Cromo de sus aguas residuales. Uno de los métodos más utilizados es el tratamiento fisicoquímico, el cual consta de dos etapas: en la primera, Cr(VI) es reducido a Cr(III) mediante el empleo de agentes químicos como FeSO_4 , FeCl_2 , NaHSO_3 o SO_2 .

En una segunda etapa, el Cr(III) formado es precipitado como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o Cr_2O_3 . Otra alternativa muy interesante al proceso de reducción química de Cr(VI), es el empleo de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio.²⁰

Así mismo, en las últimas décadas se han utilizado las técnicas electroquímicas como una herramienta para la reducción de Cr(VI) a Cr(III), lo que aporta sensibilidad y rapidez al proceso.²¹

Finalmente existen métodos biológicos para la remoción de Cromo, como la remoción por osmosis inversa, beneficioso para el medio ambiente y es un procedimiento sencillo, con la desventaja de que consume mucho tiempo.²²

Con respecto al punto anterior, sería interesantes hacer un muestreo en diferentes épocas del año y aumentar el número de muestras a analizar, ya que, a pesar de que las muestras fueron tomadas muy cerca de las descargas de aguas residuales de las empresas, los niveles de Cromo(VI) se mantienen bajos. Además, no se tiene conocimiento de que estas empresas presenten condiciones de trabajo como para que realicen el proceso de reducción de Cr(VI) a Cr(III).

La detección y cuantificación de Cr(VI) y Cr(III) se realizó de una manera sencilla y económica, lo que le da más importancia a la metodología utilizada.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Laboratorio de Análisis Instrumental de la Escuela de Bioanálisis de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la Universidad de Los Andes, por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo.

Referencias

- 1.- Cuberos, E.; Rodríguez, A.; Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista de Salud Pública*. 11(2): 278-289.
- 2.- Camacho, J. (2020). Diagnóstico sobre los niveles de Cromo hexavalente (Cr+6) en el tramo IV del Río Tunjuelito. [Proyecto de investigación]. Repositorio Institucional UNAD.
- 3.- Calderón, R.L. (2000). The epidemiology of Chemical Contaminants of Drinking Water. *Food Chem. Toxicol; Suppl*. 38:13-20.
- 4.- Fu, J., Huang, X., Zhu, X. (1999). Study on peripheral blood lymphocytes chromosome abnormality of people exposed to cadmium in environment. *Biomed. Environ. Sci*. 12(1):15-19.
- 5.- Costa, M. (1998). Carcinogenic metals. *Sci. Prog*. 81(4): 329-339.
- 6.- Bates, A.J. (2000). Water as consumed and its impact on the consumer-do we understand the variables? *Food Chem. Toxicol. Suppl*. 38:29-36.
- 7.- Arauzo, M.; Rivera, M.; Valladolid, M.; Noreña, C.; Cedenilla, O. (2003). Contaminación por Cromo en el agua y en los sedimentos del Río Jarama. *Limnetica* 22(3-4): 85-98.
- 8.- Cesph-Romero, R.M., Yebra-Biurrun, M.C., Bermejo-Barrera, M.P. (1996). Preconcentration and Speciation of Chromium by the Determination of Total Chromium and Chromium(III) in Natural Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry with a Chelating Ion-Exchange Flow Injection System. *Analytica Chimica Acta*, 327, 37-45.
- 9.- Tumolo, M.; Ancona, V.; De Paola, D.; Losacco, D.; Campanale, D.; Massarelli, C.; Uricchio, V. (2020). Chromium Pollution in European Water, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 5438-5462.
- 10.- Chromium-6 | Environmental Working Group. (2022, 3 marzo). EWG. <https://www.ewg.org/areas-focus/toxic-chemicals/chromium-6>.
- 11.- Normas COVENIN 1431-82. CEPIS/OPS-OMS, 2000.

- 12.- ATSDR. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Dept of Health & Human Services, Atlanta, USA. 1990.
- 13.- Lucho, C.A.; Prieto, F.; Del Razo, L.M.; Rodríguez, R.; Poggi, H. (2005). Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 108: 57–71.
- 14.- Abellán A.; Torres L. (2012). Determinación de los niveles de Cr+6 y Cr+3 en aguas del Río Albarregas del estado Mérida utilizando Espectrofotometría UV-Visible. [Tesis de Licenciatura]. Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela).
- 15.- Harris, D. (2006). Análisis Químico Cuantitativo. Capítulo 16. Curso Experimental en Química Analítica. Barcelona (España): Editorial Reverté.
- 16.- Matheus, P.; Barboza, L.; Castillo, L.; Rivas, K. (2024). Tiocianato urinario en fumadores y no fumadores utilizando Espectrofotometría de Absorción Molecular Visible. *Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE)* 7(2):21-29.
- 17.- Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (A.E.F.I.). (2001). Validación de Métodos Analíticos. Monografías. Comisión de Normas de Buena Fabricación y Control de Calidad.
- 18.- IPCS. (2009). Inorganic Chromium (III) Compounds. Geneva.
- 19.- Real Decreto 995/2000 (BOE Nº 147, de 20 de junio de 2000).
- 20.- Katz, S. A.; Salem, H. (1994). The biological and environmental chemistry of chromium. VCH, New York. En: Arauzo, M.; Rivera, M.; Valladolid, M.; Noreña, C.; Cedenilla, O. (2003). Contaminación con cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*. 22(3-4): 85-98.
- 21.- Chávez, J.; Ríos, J.; Galicia, M. (2017). Determinación de trazas de Cromo VI en aguas residuales mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal. *Revista de Sistemas Experimentales*. Diciembre ,4(13): 9-16.
- 22.- Pozo, L. (2024). Evaluación de la Concentración de Cromo Hexavalente en el Rio Ambi Tramo Parroquia San Luis de Imbaya, Cantón Antonio Ante. [Informe Final del Proyecto]. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito (Venezuela).