



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA)

**“Arsénico y otros componentes en aguas del Sistema Acuífero
Salto Formación Arapey de Uruguay destinadas al consumo
humano: determinación y evaluación.”**

Tesis de Maestría

Estudiante Lic. Andrea Texo

Directora Académica y de Tesis

Dra. Nelly Mañay. – Área Toxicología, DEC, Facultad de Química – UdelaR.

Directoras de Tesis

Dra. Valery Bühl. - Área Química Analítica, DEC, Facultad de Química – UdelaR.

Dra. Elena Alvareda. - Departamento del Agua del CENUR Litoral Norte, Salto

Salto, 18/09/2024

Integrantes del tribunal de defensa de tesis

Dr. Prof. Gianella Facchin

Dr. Prof. Lucia Pareja

Dr. Prof. Iván González

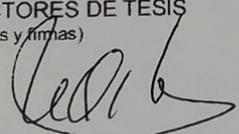
CARRERA DE POSGRADO	Maestría en Química		
ESTUDIANTE	NOMBRE: Andrea Texo Proserpio	C.I. 3.344.385-5	
DEFENSA	LUGAR Salto, CENUR LN	FECHA 06/11/24	HORA 10:30
TÍTULO DE TESIS	"Arsénico y otros componentes en aguas del Sistema Acuífero Salto Formación Arapey de Uruguay destinadas al consumo humano: determinación y evaluación."		
DICTAMEN ¹	CALIFICACIÓN Muy bueno	NOTA 8	

JUSTIFICACIÓN

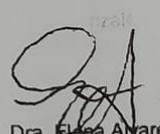
Esta tesis de elevado nivel de interés ya que la zona de estudio seleccionada, al Norte del Uruguay, en el Departamento de Salto, presenta antecedentes de niveles de As elevados, en una población que hace uso directo del agua de sus pozos para su consumo, se encuentra el denominado "cinturón hortofrutícola del país".
 Como parte del trabajo de tesis, se validaron las metodologías analíticas para la determinación de arsénico en aguas subterráneas mediante Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama acoplada a reducción de Hidruros (HGAAS) y de fluoruro y sodio en aguas subterráneas mediante cromatografía iónica. Se muestrearon 30 pozos y se acompañó de entrevistas a sus usuarios.
 Se estableció un índice de calidad del agua, y una guía provisoria sobre la Calidad del agua encontrada, dándose recomendaciones para su seguimiento.
 La tesis aporta información sobre la variación espacial del As en la región en estudio.
 Los resultados presentados en la tesis cumplen con los objetivos planteados.
 El manuscrito presentado es adecuado.
 La presentación oral fue clara y contestó a las preguntas del tribunal con solvencia.

En relación al cambio de título propuesto por la estudiante y los tutores consideramos que el mismo es adecuado, refleja mejor el contenido de la presente tesis, por lo cual recomendamos aceptar el título: "Arsénico y otros componentes en aguas del Sistema Acuífero Salto Formación Arapey de Uruguay destinadas al consumo humano: determinación y evaluación".

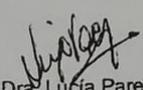
DIRECTORES DE TESIS
(nombres y firmas)


Dra. Nelly Mahay

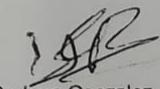

Dra. Valery Bühl


Dra. Elena Alvarez

TRIBUNAL
(nombres y firmas)


Dra. Lucía Pareja


Dra. Gianella Facchin


Dr. Ivan Gonzalez

¹ La Tesis podrá resultar:

- a) Aprobada con las siguientes calificaciones (notas): Excelente (10, 11 ó 12); Muy Bueno (8 ó 9); Bueno (5, 6 ó 7); Aceptable (3 ó 4).
 b) Reprobada con las siguientes calificaciones: Insuficiente (1 ó 2); Muy Insuficiente (0).



PROGRAMA DE DESARROLLO DE LAS CIENCIAS BÁSICAS
Ministerio de Educación y Cultura - Universidad de la República

Área Química

ACTA. En Montevideo a los 6 días del mes de noviembre de 2024, se reúne en Cenur Litoral Norte, Salto el Tribunal que entendió en la defensa de tesis de Maestría en Química que postula la Lic. Andrea Texo, cuyo título es "Arsénico y otros componentes en aguas del Sistema Acuífero Salto Formación Arapey de Uruguay destinadas al consumo humano: determinación y evaluación".

Asisten todos sus integrantes: Dres. Lucía Pareja, Gianella Facchin e Iván González (integrantes del tribunal), y Nelly Mañay, Elena Alvareda y Valery Bühl (Directores de tesis).

El Tribunal habiendo analizado la tesis en profundidad considera:

El litoral norte del Uruguay, específicamente en el departamento de Salto, presenta antecedentes de niveles elevados de arsénico (As) en sus aguas subterráneas. Esta región, que incluye una población que utiliza directamente el agua de pozos para consumo, alberga el denominado "cinturón hortifrutícola del país".

Como parte del trabajo de tesis, se validaron metodologías analíticas para la determinación de arsénico en aguas subterráneas mediante Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama acoplada a Generación de Hidruros (HGAAS), así como para la determinación de fluoruro y sodio mediante cromatografía iónica. Se muestrearon 30 pozos y se llevaron a cabo entrevistas con los usuarios de estos recursos hídricos. Además, se estableció un índice de calidad del agua y se elaboró una guía preliminar sobre la calidad encontrada, proponiéndose recomendaciones para su monitoreo y gestión.

La tesis proporciona información valiosa sobre la variación espacial del arsénico en la región, cumpliendo con los objetivos planteados. Los resultados fueron presentados de forma clara y la estudiante respondió con solvencia a las preguntas del tribunal.

Por lo anterior, el tribunal le otorga la calificación de muy satisfactorio.

Dra. Lucía Pareja

Dra. Gianella Facchin

Dra. Iván González

Firmas de los integrantes del tribunal (todos en pie de igualdad, sin discriminar presidente, etc)

Dra. Nelly Mañay

Dra. Elena Alvareda

Dra. Valery Bühl

Firmas del/los tutor/es (opcional y preferentemente todas las firmas en la misma hoja)

ÁREA QUÍMICA

Facultad de Química. Av. General Flores 2124, Montevideo 11800, URUGUAY

Teléfonos: (+598) 29242338. Fax: (+598) 29241906.

Página web: www.pedeciba.edu.uy/quimica

Correo electrónico: presupuestoquimica@pedeciba.edu.uy – gabig@fq.edu.uy

Agradecimientos

A PEDECIBA Química por haberme aceptado como estudiantes de tesis

A mis 3 tutoras:

En primer lugar a Elena Alvareda, gracias a su dedicación, confianza, paciencia y horas de trabajo de forma incondicional, sin la cual no hubiera podido culminar este trabajo de maestría.

En segundo lugar a Valery Bühl, quien me recibió en Facultad de Química me brindó su tiempo para enseñarme las metodologías de Absorción atómica que se utilizan en los laboratorios de Toxicología y Analítica, además de sus valiosos aportes que me ayudaron en mis investigaciones.

Por último y no menos importante a Nelly Mañay, con su larga experiencia, y en su rol de directora académica, ayudando a mejorar y enriquecer el trabajo de escritura de tesis.

A Paulina Pizzorno, integrante del departamento de Toxicología en Facultad de Química, que me recibió junto a Valery Bühl para la capacitación en el equipo de absorción atómica con generador de hidruros, además me compartió material importante para esta tesis.

A los integrantes del Departamento del Agua, cuyo director es el Dr. Pablo Gamazo, quien dio el aval para que pudiera realizar mi trabajo en el Laboratorio que dirige y puso a disposición a su equipo de trabajo para que colaboraran con mi trabajo de investigación, como:

-Sofía Da Rocha, incondicional en su colaboración para el procesamiento de muestras y trabajo en conjunto en el laboratorio.

-Matías Salvo, (hoy ya no pertenece al departamento del Agua), que me acompañó en las primeras salidas a campo para los muestreos de agua en el año 2021.

-Armando Borrero, con sus aportes en el área de la geología, me capacitó con sus saberes y puso a mi disposición su trabajo.

María Laura Lavaggi, directora del laboratorio de Química Biológica Ambiental en el departamento de Rivera, donde realicé mi pasantía obligatoria dentro del programa de maestría y posteriormente me recibió para que pudiera realizar la capacitación en el equipo de absorción atómica de su laboratorio en el año 2022.

A todos las personas que aceptaron participar, aportando sus pozos para que pudiera obtener la muestra de agua para analizar y además me dedicaron minutos de su tiempo en contestar las encuestas.

A Delia Machado, que realizamos nuestras primeras capacitaciones junto a Elena Alvareda en el equipo ubicado en el laboratorio del Agua y Suelos en el Cenur LN.

Una dedicación especial a mi esposo Martín, que me ha acompañado en todo momento en este largo transitar.

Índice de contenidos

Resumen	9
Abstract	11
Índice de Figuras	13
Índice de Tablas.....	16
Índice de Abreviaciones.....	18
CAPÍTULO I – Introducción.....	19
1.1 Relevancia de la investigación	20
1.2 Antecedentes de la investigación	21
1.3 Objetivos de este trabajo.....	23
1.3.1 Objetivo general	23
1.3.2 Objetivos específicos	23
CAPITULO II - Marco teórico	24
2.1 Zona de estudio	25
2.2 Características químicas generales de las aguas subterráneas: sustancias disueltas, iones mayoritarios y trazas.	29
2.3 Calidad del agua para consumo humano.....	36
2.4. El arsénico y su determinación analítica en el laboratorio	38
2.4.1 Absorción atómica de llama acoplada a generación de hidruros (HG-AAS)	38
2.4.2 Absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS)	42
CAPÍTULO III - Metodología	46
3.1 Revisión y estudio bibliográfico	47
3.2 Muestreo – Plan de muestreo y procedimientos	48
3.3 Encuestas a los propietarios y usuarios del agua.....	51
3.4 Análisis de parámetros fisicoquímicos en el sitio de muestreo	51
3.5 Análisis en Laboratorio	52
3.5.1 Alcalinidad por titulación ácido base	52
3.5.2 Dureza total por complejometría con EDTA	53
3.5.3 Iones mayoritarios y traza mediante cromatografía iónica	54
3.5.4 Métodos utilizados para la determinación de Arsénico	59
3.5.5 Modelación Hidroquímica	65
3.6 Evaluación de la calidad del agua para consumo humano	69
3.7 Validación de Métodos Analíticos.....	71
3.7.1 Procedimiento analítico para la validación de As en LAS	74

CAPÍTULO IV – Resultados y Discusión	79
4.1 Relevamiento bibliográfico de aspectos toxicológicos del As.....	79
4.1.1 Características generales del arsénico. Historia.....	79
4.1.2 Usos del arsénico	81
4.1.3 Especies de arsénico	83
4.1.4 Ocurrencia y Movilidad del Arsénico en el ambiente.	84
4.1.5 Abundancia y distribución de arsénico en las aguas.....	86
4.1.6 Especies químicas del As en aguas.....	89
4.1.7. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos en arsénico	91
4.1.8 Presencia de arsénico en países de Sudamérica.....	94
4.1.9 Situación en Uruguay	95
4.1.10 Actividades antropogénicas que liberan arsénico al ambiente	102
4.1.11 Efectos en la salud humana de la exposición ambiental al arsénico	103
4.1.12 Toxicidad del As y mecanismo de acción.....	107
4.1.13 Toxicidad de As según sus especies.....	108
4.2 Procesamiento de datos de la población estudiada	108
4.3 Resultados de los análisis fisicoquímicos de las aguas muestreadas.....	110
4.4 Iones mayoritarios y traza en muestras de agua	115
4.4.1 Resultados de las determinaciones de iones mayoritarios en muestras de aguas subterráneas.....	115
4.4.2 Resultados de la validación de Fluoruro en agua subterránea mediante cromatografía iónica en el LAS, Salto.	116
4.4.3 Resultados de la validación de Sodio en agua subterránea mediante cromatografía iónica en el LAS, Salto.	118
4.4.4 Modelación hidroquímica.....	120
4.5 Arsénico en agua subterránea.....	129
4.5.1 Resultados de la Validación de arsénico en agua subterránea por Espectroscopia de Absorción Atómica de llama con generación de Hidruros en el LAS, Salto.	129
4.5.2 Conclusiones parciales de la Validación de arsénico.	131
4.5.3 Resultados de las determinaciones de As en Facultad de Química.....	132
4.6 Evaluación de calidad de agua para consumo humano y posible riesgo a la salud humana.....	135
4.6.1 Índice de calidad del agua.....	138
4.7 Evaluación de los niveles de As según la geografía y formación geológica de la zona.	143
CAPÍTULO V – Conclusiones y Perspectivas	145
BIBLIOGRAFÍA	148
ANEXOS.....	158
Trabajos presentados en Congresos y Publicaciones	166

Resumen

Esta investigación que se presenta en el marco de la Maestría en Química es de relevancia para la zona de estudio seleccionada, Litoral Norte del Uruguay, en el departamento de Salto, donde se encuentra el denominado “cinturón hortifrutícola del país”. Dicha zona posee una gran intensidad productiva agrícola con diversos usos del suelo. Una de las motivaciones principales fue la de generar conocimiento para caracterizar y evaluar la calidad del agua subterránea sin previo tratamiento usada para consumo humano. Además, y en particular, estudiar la posible presencia de arsénico en forma natural en aguas provenientes del Acuífero Salto Formación Arapey de Salto y su posible afectación sobre la salud humana consumidora. Se presenta la metodología y se destaca su implementación en el Laboratorio del Departamento de Aguas del CENUR Litoral Norte (LN) Salto, su enfoque está en el análisis de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica de llama con generación de hidruros y la determinación de iones mayores y trazas en agua por cromatografía iónica. En este sentido, se desarrollaron y validaron los métodos en agua mediante la determinación de las características de desempeño sugeridas por las guías EURACHEM. Simultáneamente se estableció un plan de muestreo y se procedió a la caracterización de las aguas de los pozos establecidos, a través de la modelación hidroquímica de iones mayoritarios. De este modo se obtuvo una línea base hidroquímica de las aguas analizadas. Se identificaron 30 puntos de muestreo georreferenciando los pozos y se realizaron encuestas a los usuarios del agua de manera de conocer sobre sus principales usos, la frecuencia y diversas formas del consumo. Se determinó T, pH, CE y ORP en el sitio de muestreo mediante una sonda multiparamétrica y se analizó alcalinidad, dureza, iones y arsénico en el laboratorio. Los resultados obtenidos indicaron que mayoritariamente se trata de aguas del tipo mixto: bicarbonatadas magnésicas y cálcicas y 4 pozos presentaron corrimiento hacia las aguas de tipo sódica potásica. En cuanto a los resultados de arsénico, 3 pozos presentaron niveles de arsénico que superaban el límite recomendado por la OMS de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ y 5 pozos presentaron niveles levemente menores a $10 \mu\text{gL}^{-1}$. Los niveles de sodio (máx. 258mgL^{-1}) superaron el límite permitido (200mgL^{-1}) y el sulfato (máx. 388mgL^{-1}) se encontró cercano al límite (400mgL^{-1}) (UNIT833:2008). Se aplicó un índice de calidad del agua para consumo humano y los resultados indicaron que el 10% de los pozos analizados presentan una calidad del agua excelente, 53% son de buena calidad, 27% muestran una calidad de agua pobre y un 10% calidad muy pobre. Como resultados del

relevamiento realizado en campo sobre la población consumidora del agua, el 75% de los encuestados indican que utilizan el agua para uso doméstico y la consumen. Se generó información de relevancia para el usuario, gestores del agua de pozo y de la población en general, ya que permitirá analizar la posible amenaza sobre el consumo frecuente de aguas sin previo tratamiento en esta zona del país.

Palabras Clave: agua subterránea, calidad del agua, arsénico, salud humana

Abstract

This research, which is presented within the framework of the Master's Degree in Chemistry, is relevant to the selected study area, the Northern Coast of Uruguay, in the Department of Salto, where the so-called “horticultural belt of the country” is located. This area has a great agricultural production intensity with diverse land uses. One of the main motivations was to generate knowledge to characterize and evaluate the quality of groundwater without prior treatment used for human consumption. Furthermore, in particular, study the possible presence of arsenic naturally in waters from the Salto Aquifer, Arapey Formation of Salto, and its possible impact on consumer human health. The methodology is presented and its implementation in the CENUR LN Salto Water Department Laboratory is highlighted, its focus is on the analysis of arsenic in water by flame atomic absorption spectrometry with the generation of hydrides and the determination of major and trace ions in water by ion chromatography. In this sense, the methods in water were developed and validated by determining the performance characteristics suggested by the EURACHEM guidelines. Simultaneously, a sampling plan was established and the water from the established wells was characterized through hydrochemical modeling of major ions. In this way, a hydrochemical baseline of the analyzed waters was obtained. Thirty sampling points were identified by georeferencing the wells and surveys were carried out on water users in order to learn about their main uses, frequency and various forms of consumption. T, pH, EC and ORP were determined at the sampling site using a multiparametric probe and alkalinity, hardness, ions and arsenic were analyzed in the laboratory. The results obtained indicated that they were mostly mixed type waters: magnesium and calcium bicarbonates and 4 wells showed movement towards sodium potassium type waters. Regarding the arsenic results, 3 wells presented arsenic levels that exceeded $10 \mu\text{gL}^{-1}$ and 5 wells presented levels slightly lower than $10 \mu\text{gL}^{-1}$. Sodium levels (max. 258 mgL^{-1}) exceeded the permitted limit (200 mgL^{-1}) and sulfate (max. 388 mgL^{-1}) was found close to the limit (400 mgL^{-1}) (UNIT833:2008). A water quality index for human consumption was applied and the results indicated that 10% of the analyzed wells had excellent water quality, 53% had good quality, 27% had poor water quality and 10% had poor water quality and very poor. As results of the survey carried out in the field on the water-consuming population, 75% of those surveyed indicate that they use water for domestic use and consume it. Relevant information was generated for the user, well water managers and the population in general, since it will allow

the analysis of the possible threat regarding the frequent consumption of water without prior treatment in this area of the country.

Keywords: groundwater, water quality, arsenic, human health

Índice de Figuras

Figura 2.1.0 Mapa hidrográfico del área de estudio, en donde se observa la cuenca del Arroyo San Antonio en color rosa claro (principal cuerpo superficial que cruza el área), en círculo rojo marcada la ciudad de Salto y la Colonia San Antonio

Figura 2.1.1 Geología superficial consultada en el visualizador geológico minero de DINAMIGE.

Figura 2.1.2 Mapa hidrogeológico de Uruguay de los diversos acuíferos existentes.

Figura 2.4.1.1 Esquema de un arreglo de FIA típico, R: reductor (NaBH_4), A: portador (HCl), BP: sistema de bombas peristálticas, VI: válvula de inyección, Ar: argón, Ri: rizo de reacción, S: separador gas-líquido, At: atomización, D: desecho

Figura 2.4.1.2 Esquema de un instrumento HG-AAS.

Figura. 2.4.1.3 Esquema de las etapas de determinación de compuestos de hidruros volátiles

Figura 2.4.2.1 Esquema de equipo de absorción atómica con atomización electrotérmica.

Figura 2.4.2.2 Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica. Imagen tomada del libro “Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos”.

Figura 3.2.1 Mapa del departamento de Salto, georreferenciando los pozos muestreados en color amarillo.

Figura 3.2.2 Distribución del número pozos por zona para la obtención de las muestras de agua.

Figura 3.2.3 Colecta de muestra de agua directo de la salida de un pozo.

Figura 3.5.3.1 Cromatógrafo de iones Dionex Aquion marca THERMO presente en el Laboratorio de Agua y Suelos.

Figura 3.5.3.2 Esquema de análisis de muestra en el Dionex Aquion.

Figura 3.5.4.2.0 Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 55B con módulo comercial en flujo para la generación de hidruros VGA 77.

Figura 3.5.4.2.1 Esquema del módulo comercial VGA 77.

Figura 3.5.4.4.0 Espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica Thermo Scientific iCE 3000 series, laboratorio de Química Analítica, Montevideo.

Figura 3.5.4.4.1 Esquema del cilindro de grafito que lleva el equipo Thermo Scientific iCE 3000 series.

Figura 3.5.5.0 Ejemplo de la característica de un agua bajo la representación del Diagrama de Piper – Hill – Langelier.

Figura 3.5.5.1 Representación de características del agua en el Diagrama de Piper respecto a sus iones mayoritarios para la clasificación del agua.

Figura 3.7.1.0. Equipo Perkin Elmer PinAAcle 900 F Flame AAS, LAS, Salto.

Figura 3.7.1.1. Sistema de tubos y bomba MHS- FIAS estandar.

Figura 4.1.2.1 Esquema de la movilidad de las especies de arsénico en el ambiente.

Figura 4.1.4.0 Ciclo del arsénico en el medio ambiente en el que el As sufre procesos de volatilización, de precipitación y de especiación.

Figura 4.1.4.1 Estructura de los compuestos de arsénico identificados en muestras medioambientales

Figura 4.1.6.0 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As–O₂- H₂O a 25°C y 1 bar de presión total. Imagen extraída de Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (Edits.). (2008). *IBEROARSEN. Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana*. Argentina: CYTED.

Figura 4.1.6.1 Diagrama de predominio de especies de arsénico. a) Especies de As III vs pH. b) Especies de As V vs pH. Concentración total de As: 100 µgL⁻¹ (calculado por MINEQL).

Figura 4.1.7.0 Países afectados por concentraciones elevadas de As.

Figura 4.1.7.1 Distribuciones de la población mundial y contaminación por arsénico de agua para consumo humano. a) Distribución de la población según los ingresos (Banco Mundial 2017). b) Contaminación por arsénico en el agua potable en diferentes países (PNUMA 2016).

Figura 4.1.9.0 Modelos híbridos de aprendizaje automático (*learning machine*) de la distribución probabilidad de encontrar arsénico en aguas subterráneas para consumo humano y otros usos con niveles superiores al recomendado por OMS.

Figura 4.1.11.0 A) Hiperqueratosis palmar. Foto extraída de Programa Nacional de Prevención y Control de Intoxicaciones. **B)** Hiperqueratosis plantar

Figura 4.1.11.1 Lesiones típicas de piel y cáncer de piel en personas expuestas al As: (A) Hiperpigmentación, (B) Hipo pigmentación, (C) Queratosis y (D) Cáncer de piel

Figura 4.2.0. Distribución de la población encuestada según sexo.

Figura 4.2.1 Distribución de la población según años que viven en el lugar.

Figura 4.2.2 Tipos de usos que los usuarios dan a las aguas de los pozos muestreados.

Figura 4.3.1 Superposición de resultados de pH y pE de las muestras analizadas (en color verde y numerando los pozos como Si) en el diagrama de predominio de las especies de arsénico inorgánico.

Figura 4.4.4.0 Diagrama de PIPER, distribución de las aguas de pozo según sus concentraciones de iones.

Figura 4.4.4.1 Diagramas de Shöeller Berkloff de las muestras de agua colectadas. Cada muestra de agua de pozo está representada con líneas de diversos colores.

Figura 4.4.4.2 Diagramas de Salinidad para caracterizar aguas para riego. Cada muestra de agua de pozo está representada con un icono geométrico y de diversos colores.

Figura 4.4.4.3 Clases de aguas correspondiente al diagrama SAR.

Figura 4.4.4.4 Resultados de la matriz de correlación.

Figura 4.4.4.5 Gráfico Biplot. Resultados del análisis de componentes principales con las variables seleccionadas para el mismo.

Figura 4.5.3.1 Curva de calibración de As equipo THERMO Ice 3000 series-AA ESPECTROMETER. Long. de onda de trabajo: 193,7nm

Figura 4.6.1. Mapa mostrando la ubicación de los pozos como puntos en color azul, superponiendo la imagen extraída de Borrero *et al.*, 2024 sobre las formaciones geológicas del sitio de estudio.

Figura 4.7.1. Sitios de los pozos estudiados en el Departamento de Salto y los niveles de arsénico respectivos coloreados en un gradiente de rojos, de menor a mayor intensidad según sea nivel menor a $5\mu\text{gL}^{-1}$ en blanco, de 5 a $10\mu\text{gL}^{-1}$ rosado, de 10 a $20\mu\text{gL}^{-1}$ rojo y mayores de $20\mu\text{gL}^{-1}$ bordeaux. Modificación del mapa en QGIS versión 3.18.2 extraído del Proyecto (ANII-FMV San Antonio 2020, Alvareda *et al.*, 2024)

Índice de Tablas

Tabla 2.2.1 Elementos mayoritarios presentes en aguas ordenados según su concentración.

Tabla 2.2.2 Elementos minoritarios y compuestos químicos presentes en aguas de pozo.

Tabla 2.3.0. Parámetros elegidos para esta Tesis, para el estudio de la calidad del agua de pozo para consumo humano.

Tabla 3.5.3.1 Características del Cromatógrafo iónico Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System.

Tabla 3.5.3.2 Concentraciones de cationes presentes en la solución estándar madre, multificación.

Tabla 3.5.3.3 Condiciones del método para determinación de cationes.

Tabla 3.5.3.4 Concentraciones de aniones presentes en la solución estándar madre del tipo multianión.

Tabla 3.5.4.2 Concentraciones finales de As para realizar la curva de calibración.

Tabla 3.5.4.4 Programa de temperatura utilizado para la determinación de As por horno de grafito en el instrumento Thermo Scientific iCE 3000.

Tabla 3.7.1.0. Condiciones operativas del espectrómetro de absorción atómica de llama PinA Acle 900F y el módulo FIAS 100 para la determinación de arsénico en agua.

Tabla 4.1.7 Concentraciones en aguas subterráneas a nivel mundial y riesgo poblacional sobre la salud.

Tabla 4.1.9 Niveles máximos permitidos de As en diferentes tipos de aguas según el Decreto 253/79.

Tabla 4.1.9.1. Antecedentes de concentración de As en Uruguay.

Tabla 4.3.1 Información de los pozos muestreados con sus respectivas coordenadas, profundidad y ubicación.

Tabla 4.3.2 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los pozos muestreados.

Tabla 4.4.1 Resultados de los iones por cromatografía iónica; se presenta el promedio, desvío estándar, máximo, mínimo y coeficiente de variación. En la última columna se

presentan los límites establecidos por normativa uruguaya vigente para agua para consumo humano.

Tabla 4.4.2.1 Condiciones del método para determinación de aniones.

Tabla 4.4.2.2. Cifras de mérito obtenidas en Cromatógrafo iónico Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System, en las tres concentraciones diferentes analizadas, para ion F⁻

Tabla 4.4.2.3 Porcentajes de recuperación de blancos fortificados realizado por dos analistas diferentes medidos en el mismo equipo para ion F⁻.

Tabla 4.4.3.1 Condiciones del método para determinación de cationes.

Tabla 4.4.3.2 Cifras de mérito obtenidas en Cromatógrafo iónico, para ion Na⁺.

Tabla 4.4.3.3 Resultados obtenidos de porcentaje de recuperación realizado por dos analistas y medidos en el mismo equipo para ion Na⁺.

Tabla 4.5.1.2 Resultados de las cifras de mérito de las características de desempeño analizadas para la validación de la determinación de As total en agua por HG-AAS.

Tabla 4.5.1.3 Resultados de cifras de mérito de la precisión intermedia (SR%), realizada por dos analistas diferentes con blancos fortificados.

Tabla 4.5.3.1 Concentraciones de As utilizadas en la curva de calibración.

Tabla 4.5.3.2 Resultados As total en agua de las muestras en EQUIPO THERMO Ice3000 series- AA ESPECTROMETER.

Tabla 4.5.3.3 Niveles de As medidos en los dos instrumentos utilizados, con sus respectivos LOD.

Tabla 4.6.0. Resultados globales de los parámetros de calidad de agua analizados.

Tabla 4.6.1.1 Pesos y pesos relativos asignados a cada parámetro.

Tabla 4.6.1.2 Valores totales de ICA para cada agua de pozo analizada, tipo de aguas según la caracterización de iones mayoritarios, formación hidrogeológica de origen, evaluación de la calidad del agua para consumo humano.

Índice de Abreviaciones

CCA: arseniato de cobre cromatado.

CE: Conductividad eléctrica.

CENUR LN: Centro Universitario Regional Litoral Norte.

CEQUIMTOX: Centro Especializado en Química Toxicológica.

DINAGUA: Dirección Nacional de Aguas.

DINAMIGE: Dirección Nacional de Minería y Geología.

EDTA: Etilendiaminotetraacético.

EFSA: Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria.

ET-AAS: Absorción Atómica con Horno de Grafito o Electrotérmica.

HACRE: Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico.

HG-AAS: Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama con Generación de Hidruros.

ICA: Índice de calidad de agua.

ICP-MS: Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrometría de Masas.

ICP-OES: Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrometría de Emisión Óptica.

LASDA: Laboratorio de Aguas y Suelo del Departamento del Agua.

LN: Litoral Norte.

LOD: Límite de detección.

LOQ: Límite de cuantificación.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

ORP: Potencial Redox.

OSE: Obras Sanitarias del Estado.

PCA: Análisis de Componentes Principales.

SAG: Sistema Acuífero Guaraní.

SASA: Sistema Acuífero Salto- Arapey.

UNIT: Instituto Uruguayo de Normas Técnicas.

VPM: Valor máximo Permitido.

CAPÍTULO I – Introducción

Esta Tesis está organizada en cinco capítulos, en este Primer Capítulo se introduce a los temas que luego se van a ir desarrollando. Se describe la importancia de los estudios de la química del agua subterránea del Acuífero Salto Formación Arapey, con énfasis en el arsénico y se menciona la metodología que luego se desarrollará para poder cumplir con los objetivos propuestos. La investigación desarrollada es de relevancia para la zona de estudio seleccionada, Litoral Norte del Uruguay, en el Departamento de Salto, por ser la zona donde se encuentra el denominado “cinturón hortifrutícola del país”, de gran intensidad productiva agrícola con diversos usos del suelo. Es por ello que la caracterización química del agua subterránea será fundamental para definir su uso adecuado para consumo humano y riego. El conocimiento sobre qué y cuánto de cada analito o parámetro químico estudiado y analizado será de relevante interés para estudiar una posible afectación a la salud humana, ante el consumo o contacto del agua con el cuerpo. Por lo tanto, se formula el tema de estudio objeto de esta investigación, y se plantearán las actividades a través de la formulación de objetivos generales y específicos que aportarán al conocimiento, obtención de resultados y discusión de los mismos.

1.1 Relevancia de la investigación

La zona litoral norte de Uruguay, específicamente el departamento de Salto, se destaca por una intensa actividad hortifrutícola siendo parte del llamado “cinturón hortifrutícola” donde los cultivos protegidos de la zona constituyen un 22% de la producción hortícola del país, (376 productores), mientras que la zona sur concentra un 6% de la producción total. El área destinada a los cultivos protegidos dentro de la zona Litoral Norte ocupa un 71%, siendo el restante 29% ocupado por los cultivos extensivos (DIEA, 2013, Texo, A., 2015). En los últimos años se han incrementado las hectáreas cultivadas, han aumentado instalaciones como invernáculos, sumado a la expansión de la ciudad hacia las zonas suburbanas y rurales (DIEA, 2013).

Este crecimiento demográfico, habitacional e industrial muchas veces no ha sido acompañado de una infraestructura adecuada que soporte a estas actividades, lo que se traduce en problemas de falta de saneamiento y agua potable (Bozzo, A. *et al* 2010, Texo, A, 2015, Alvareda *et al.*, 2021).

En las zonas rurales como ser Colonia Osimani, San Antonio, Nueva Hespérides, Corralitos, Colonia Gestido, Tropezón, entre otras, las viviendas se abastecen de agua subterránea que captan mayoritariamente del Acuífero Salto/Formación Arapey. Hasta no hace muchos años los habitantes de estas zonas, utilizaban el agua de los pozos sin previo estudio químico o bacteriológico, ya que consideraban que el agua subterránea es más saludable por poseer minerales (Gamazo *et al.*, 2018), su aspecto más cristalino y mejor sabor que el agua proveniente del organismo estatal, OSE. Esto refleja el desconocimiento que posee la población ante posibles contaminantes que puedan encontrarse en dichas aguas subterráneas (Alvareda *et al.*, 2021).

En la actualidad, la mayoría de los productores extraen el agua subterránea de este acuífero como fuente principal de suministro de agua para el riego y/o consumo humano y animal, para cubrir las necesidades de agua respectivas (Alvareda *et al.*, 2019). Se ha visto, en estos últimos tiempos, la inquietud por parte de los usuarios de la zona de poder conocer y aprender sobre la calidad de agua según el uso y preservar la salud humana.

En estudios previos en la zona, surgen datos interesantes sobre la presencia de niveles de arsénico por encima de lo que sugiere la normativa uruguaya para agua destinada a consumo

humano (UNIT833:2008). Conjuntamente también se detectó contaminación por coliformes fecales y niveles de fósforo elevados (Alvareda *et al.*, 2019; Alvareda *et al.*, 2021).

Como resultado del contacto con el medio rural y charlas con los productores y pobladores de las zonas rurales se detectó la necesidad de ampliar el conocimiento sobre la química del agua y el buen uso de este recurso.

El estudio se centra en el departamento de Salto, dónde se recogieron antecedentes de investigaciones previas realizados en la zona (Abelenda 2016; Gamazo *et al.*, 2018; Alvareda *et al.*, 2021) y se realizó una descripción de las características generales del arsénico, distribución global, concentraciones, especies presentes en el medioambiente (Bissen & Frimmel, 2003), antecedentes en países de Sudamérica y en Uruguay (Moraes-Simfors *et al.*, 2020), así como cuál es su impacto sobre la salud humana, desarrollo de enfermedades como ser cardiovasculares, cáncer (Kuo *et al.*, 2022, Duker, *et al.*, 2005), como consecuencia de la exposición a través del consumo de agua. En cuanto al estudio de riesgo a la salud por la exposición al arsénico a través del consumo humano de aguas con niveles que superan los requerido por las normas nacionales, sin previo tratamiento, así como los usuarios la consumen y en qué manera (Pizzorno *et al.*, 2021; Pizzorno *et al.*, 2024), es necesario una ampliación de conocimiento para Uruguay en éste tema, sobre todo en la zona litoral norte de país.

1.2 Antecedentes de la investigación

El área de estudio, está dentro de lo que se conoce como el Sistema Acuífero Salto Arapey (SASA) de 620 km² aproximadamente, situada en el suroeste del departamento de Salto. El SASA es una reserva de agua dulce explotada para dar soporte a diversas actividades agropecuarias en el departamento de Salto, Uruguay. La mayoría de los productores extraen agua subterránea de este acuífero como fuente principal de suministro de agua para el riego y/o consumo humano y animal, para cubrir las necesidades de agua respectivas.

Existen varias investigaciones en esta zona enfocadas a la geología (Blanco *et al.* 2021; Abelenda, 2016), hidrología (Erasun *et al.*, 2020), hidrología subterránea, geofísica (Ramos 2016; Ramos *et al.*, 2017) y contaminación del agua desde el punto de vista microbiológico (Gamazo *et al.*, 2018; Gamazo *et al.*, 2019; Alvareda *et al.*, 2019). Sin embargo, hay poca información disponible sobre la química de las aguas subterráneas de la zona (Alvareda *et al.*, 2019; Alvareda *et al.*, 2024, “in prep”).

Por otra parte, en la zona de estudio, se encuentra también parte del Sistema Acuífero Guaraní (SAG). Se han encontrado muy pocos antecedentes de la química del agua subterránea de dicho acuífero, siendo los estudios químicos más recientes los reportados por Machado y colaboradores (Machado *et al.*, 2019) y de Moreno y colaboradores (Moreno *et al.*, 2021). Ambos estudios reportan niveles de arsénico total en las aguas subterráneas provenientes del SAG sobre perforaciones existentes en el Departamento de Salto cercanas a 40-41 μgL^{-1} .

Los antecedentes de esta Tesis dan continuidad al Proyecto de investigación denominado: “Hacia una Gestión Integrada de los Recursos Hídricos en Sistemas Hidrológicos Altamente Antropizados: Arroyo San Antonio - Acuífero Salto/Arapey” (ANII FMV, 2017; Gamazo *et al.*, 2019). El mismo fue llevado adelante por investigadores del Departamento del Agua de CENUR, y en especial es una continuidad del desarrollo de la línea de investigación de la Dra. Elena Alvareda, sobre una caracterización y modelación hidroquímica del agua subterránea y superficial de la zona aledaña al Arroyo San Antonio en Salto. En dicho proyecto, se detectaron niveles de arsénico total que superaban lo recomendado para agua para consumo humano según OMS ($10\mu\text{gL}^{-1}$) (Alvareda E. *et al.*, 2024, “in prep”).

Desde el punto de vista de la salud humana, la mayor amenaza para la salud pública de exposición a arsénico reside en la utilización de agua contaminada para beber, preparar alimentos y regar cultivos alimentarios. Además, la OMS especifica que: “La exposición prolongada al arsénico a través del consumo de agua y alimentos contaminados puede causar cáncer y lesiones cutáneas. También se ha asociado a problemas de desarrollo, enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes” (OMS, 2022). Este tema se desarrollará en el Capítulo II.

De acuerdo con los antecedentes descriptos, el trabajo de esta Tesis apunta a profundizar sobre la caracterización de aguas subterráneas por iones mayoritarios, el desarrollo y validación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico y posibles correlaciones de éste con otros parámetros químicos determinados en dichas aguas como se describirá en la sección de Metodología sub apartado 3.6 y en los Resultados sub apartado 4.4.4.

1.3 Objetivos de este trabajo

1.3.1 Objetivo general

Estudio de la química de las aguas del Sistema Acuífero Salto/Arapey (SASA), destinadas al consumo humano, iones mayoritarios y trazas, con especial énfasis en el arsénico presente en forma natural y su posible impacto en la salud.

1.3.2 Objetivos específicos

- OE1.** Relevar el estado del arte en el conocimiento sobre las concentraciones de arsénico total en agua subterránea, revisión de trabajos relevantes sobre la contaminación natural y antropogénica por arsénico en aguas subterráneas, los riesgos de exposición humana, el impacto en la salud a nivel global y regional, y la situación específica en Uruguay.
- OE2.** Delimitación del área de estudio e identificación de los sitios de muestreo. Diseño del plan de muestreo, recolección de las muestras y acondicionamiento.
- OE3.** Relevamiento de datos generales sobre los pozos y sobre la población consumidora del agua en cada sitio de muestreo mediante cuestionarios. Análisis *in situ* de parámetros fisicoquímicos.
- OE4.** Desarrollo y validación de la metodología para determinación de arsénico por Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama con Generación de Hidruros (HG-AAS).
- OE5.** Desarrollo y validación de las metodologías para la determinación de sodio y fluoruro por cromatografía iónica.
- OE6.** Análisis en laboratorio de parámetros químicos de las muestras recolectadas y modelación hidroquímica.
- OE7.** Evaluación y correlación de resultados de los parámetros generales y niveles de arsénico. Evaluación de la calidad del agua para consumo humano.
- OE8.** Sentar las bases para futuros estudios de impacto a la salud humana por consumo de las aguas subterráneas de la región.

CAPITULO II - Marco teórico

En este segundo Capítulo, se describe la zona del acuífero Salto, se abordan conceptos clave relacionados con la química de las aguas subterráneas y se desarrollan conceptos referentes a la calidad del agua para consumo humano. Asimismo, se profundiza en el arsénico, su comportamiento en sistemas acuosos y las técnicas analíticas utilizadas para su determinación en esta Tesis. Las técnicas que se describen son la absorción atómica de llama acoplada a generación de hidruros (HG-AAS) y la absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS).

2.1 Zona de estudio

El área de estudio para realizar el trabajo de campo de la Tesis, se consideró seleccionarla de acuerdo a los antecedentes publicados de los estudios sobre el Acuífero Salto Arapey, en especial sobre la cuenca del arroyo San Antonio (Erasun, V., *et al* 2020; Gamazo *et al*, 2028; Alvareda *et al.*, 2024 “in prep”). En cuanto a la geología presente en la zona se puede observar, según información publicada de la Dirección Nacional de Minería y Geología (DINAMIGE), que se encuentran las Formaciones geológicas denominadas Salto, Arapey, Guichón y Fray Bentos (Figuras 2.1.0 y 2.1.1).



Figura 2.1.0 Mapa hidrográfico del área de estudio, en donde se observa la cuenca del Arroyo San Antonio en color rosa claro (principal cuerpo superficial que cruza el área), en círculo rojo marcada la ciudad de Salto y la Colonia San Antonio. (Imagen extraída de Erasun, V, *et al.*, 2020).

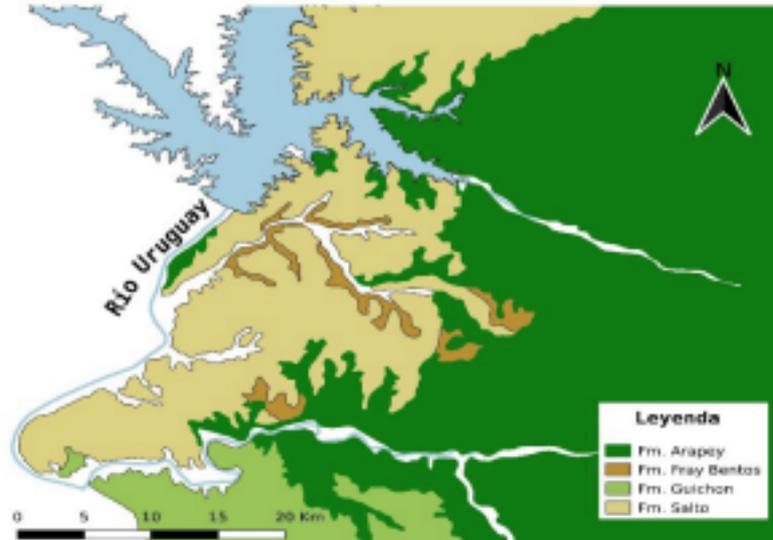


Figura 2.1.1. Geología superficial consultada en el visualizador geológico minero de DINAMIGE. (Imagen extraída Erasun, V., *et al* 2020).

La composición geológica de este acuífero es de areniscas finas y gravas de sedimentación fluvial, se apoya sobre arcillas de la Formación Fray Bentos. Es un medio poroso, de tipo sedimentario, y de comportamiento hidráulico libre a confinado, este confinamiento corresponde a la zona de Corralitos (zona próxima a la desembocadura de los ríos Daymán y Uruguay), que está recubierta por arcilla rojiza de baja permeabilidad, que le da el grado de confinamientos (corresponde a la Formación Dolores o Nueva Hespérides) (Abelenda, 2016).

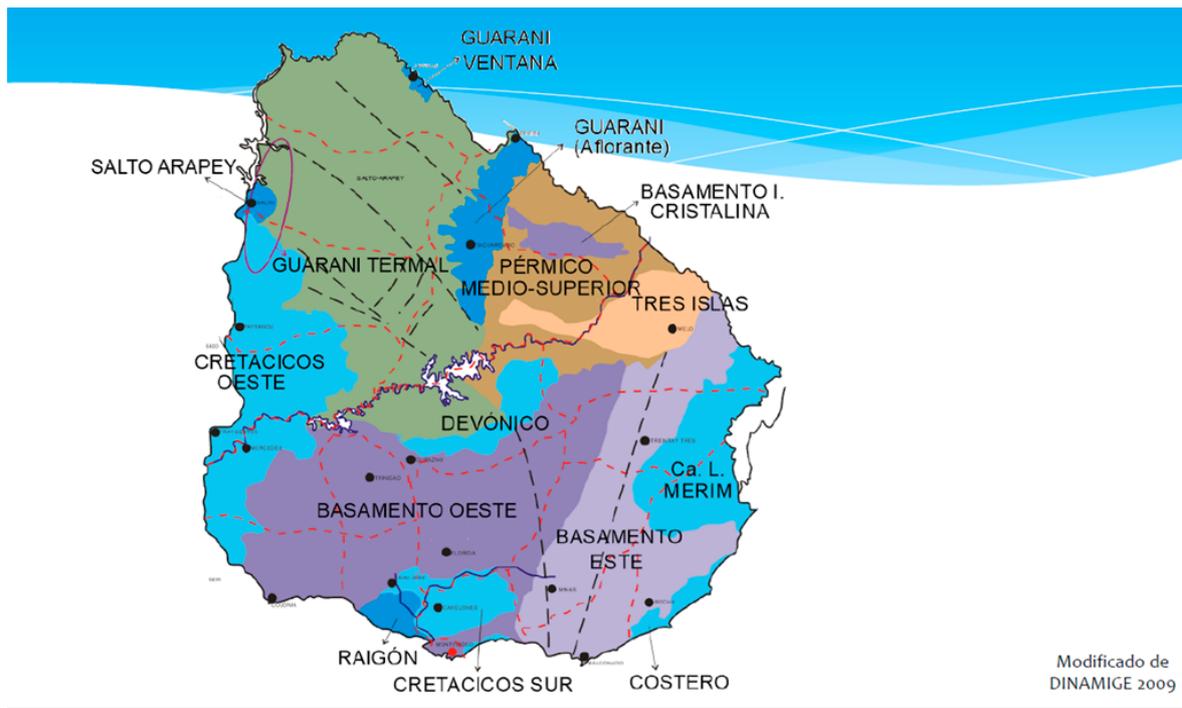


Figura 2.1.2 Mapa hidrogeológico de Uruguay de los diversos acuíferos existentes.

Imagen extraída de (DINAMIGE, 2009).

El acuífero Salto es la unidad hidrogeológica principal de la zona de estudio para esta Tesis, es de gran extensión y relativamente poco profunda. Es un acuífero del tipo mixto por tratarse de un acuífero sedimentario (denominado Salto) sobre un acuífero fisurado (denominado Arapey) (Figura 2.1.2). Consiste en areniscas medias y conglomerádicas, de color rojizo, suprayacentes a basaltos en coladas, fracturados y alterados. Estos últimos corresponden a la Formación Arapey, que desde el punto de vista hidrogeológico se comporta como un acuífero fisurado. En determinadas áreas, especialmente en los alrededores de la zona geográfica del Acuífero-Salto Arapey las actividades antrópicas han venido incrementándose en estos últimos años (Montaño *et al.*, 2006). La zona se ubica en los 31°20' de Latitud Sur, 57°50' de Longitud Oeste, al Norte de la ciudad de Salto (Massa E., 1994). El acuífero Arapey, al igual que el acuífero Salto, es otra unidad hidrogeológica importante en el área por su gran extensión y aportes de grandes caudales, fomentando así una mayor producción agrícola-hortifrutícola intensiva. Su profundidad es mayor a la del acuífero Salto, por tal motivo, para captar agua de esta unidad, se requiere una perforación más profunda (DINAMIGE, 2009). Esta Formación ocupa una superficie de más de 1.000.000 de Km², comprendida en los países de la región (Brasil, Argentina, Paraguay y Uruguay), comprendidos en la cuenca Chaco-Paraná. La Formación Arapey, fue descrita por Bossi y

Heide (1979), como derrames basálticos con niveles de areniscas eólicas interestratificadas. (Abelenda, 2016).

Respecto a los usos del suelo de esta zona, se caracterizan por una actividad agrícola ganadera intensiva, actividades agropecuarias del tipo hortifrutícolas, cultivos de secano, “feedlots” y campo natural, así como sectores urbanos y semiurbanos asociados a la ciudad de Salto. A esta zona, además, se la conoce como el “cinturón hortifrutícola”, donde se produce el 22% de la producción hortícola del país y nuclea a 376 productores, con un área destinada a cultivos protegidos del 71% y el 29% restante destinada a cultivos a campo. (DIEA, 2013).

En cuanto a los usos del agua en el sistema hidrológico considerado son muy diversos, la mayoría de los productores extraen agua subterránea de este acuífero como fuente principal de suministro de agua para el riego y/o consumo humano y animal, para cubrir las necesidades de agua respectivas. Se conoce por los antecedentes de investigaciones en esta zona que los principales usos son: riego, abastecimiento de agua de consumo poblacional, control de heladas, abrevadero de ganado y recreacional. La demanda de agua en la zona es cubierta a partir de tomas de agua directa del Arroyo San Antonio y sus afluentes, represas/tajamares y perforaciones de agua subterránea en el Acuífero Salto/Arapey. (Carrión, R., *et al.*, 2011). Existe una presión importante sobre los recursos hídricos, en especial sobre los superficiales, hasta el punto de que el organismo encargado de la gestión del recurso hídrico, la Dirección Nacional de Aguas (DINAGUA), no admite más permisos de explotación sobre el arroyo San Antonio, siendo el principal cauce en la zona.

Por otra parte, a nivel país existe preocupación por el uso y comercialización inadecuada de algunos productos químicos como agroquímicos. Se tiene conocimiento que las actividades agropecuarias en la zona utilizan diversos productos químicos para la mejora de la producción como es el caso de la aplicación de pesticidas, hormonas, entre otros (Bozzo, A. *et al* 2010), y que se describen como antecedentes de investigación de quien presenta esta Tesis, en su tesina, “Evaluación Bioquímica de personas expuestas a plaguicidas utilizados en horticultura protegida en el Departamento de Salto- Uruguay” (Texo, A., 2015). Asimismo, los datos hidroquímicos de parámetros de calidad del agua del Arroyo San Antonio y de algunos pozos en la zona de estudio fueron obtenidos en el 2019-2020 en el marco del Proyecto ANII 2017 Fondo María Viñas, en donde se evidenciaron niveles de arsénico en las aguas subterráneas por encima (máximo 49,3 μgL^{-1} , Alvareda *et al.*, 2021) de los 10 μgL^{-1} recomendados por la OMS (OMS, 2022).

Por lo anteriormente expuesto, esta zona del país se convierte en un sitio de interés para estudios “ambientales”, como es el monitoreo de parámetros de calidad de agua, que aportan al conocimiento sobre la conservación de los recursos hídricos presentes en la zona dadas las actividades que allí se desarrollan. Se debe además considerar la hidrogeología de la región con la aplicación frecuente de controles hidráulicos de los pozos, para que, en el futuro, no se vea comprometida la producción de agua por la gran demanda para satisfacer las necesidades de los usuarios y la posible contaminación por los productos químicos utilizados por los productores.

Es por este motivo que los resultados de esta Tesis aportarán información relevante sobre la calidad de estas aguas subterráneas.

2.2 Características químicas generales de las aguas subterráneas: sustancias disueltas, iones mayoritarios y trazas.

Las características químicas del agua subterránea están influenciadas por el tipo de acuífero, las formaciones hidrogeológicas y la ubicación geográfica, siendo que pueden variar desde unos pocos metros hasta más de 40 m por debajo de la superficie como se demuestra en algunos estudios realizados (Laonamsai *et al.*, 2023).

El agua subterránea se localiza en la zona saturada del subsuelo, es decir, en la región donde todos los poros están llenos de agua que, a su vez, tiene su origen en la infiltración del agua superficial, lo cual hace que varíe su composición química, enriqueciéndose de elementos minerales y empobreciéndose de materia orgánica. Esta característica hace que usualmente, el agua subterránea sea de buena calidad para el consumo humano y que su elevada mineralización se deba a estos diversos procesos. Durante la infiltración del agua superficial se van incorporando sales solubles presentes en el suelo como cloruros, nitratos y sulfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (Canales, R., 2023).

En Uruguay, según Wu *et al.* (2021), se ha observado que la química del agua presenta características diferenciadas. En particular, el contenido de arsénico tiende a ser menor en pozos someros, de menos de 50 metros de profundidad, ubicados en las zonas del suroeste del país con geología sedimentaria. Por el contrario, las aguas más profundas (mayores a 50 metros), asociadas a pozos en formaciones de basalto cristalino, muestran niveles más elevados de arsénico total, especialmente en áreas donde se encuentran los acuíferos Raigón y Mercedes (Wu *et al.*, 2021). Entonces, comenzando con una descripción de las sustancias disueltas en el agua, se pueden clasificar en elementos mayoritarios y trazas según su

concentración. En la siguiente tabla 2.2.1, se presentan los elementos mayoritarios ordenados de acuerdo a su abundancia en las aguas estudiadas.

Elementos mayoritarios y minoritarios	Orden según abundancia (mgL⁻¹)
Cationes	Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺ > K ⁺ ,
Aniones / gases	HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻ > CO ₂ > O ₂

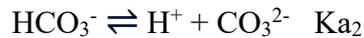
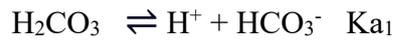
Tabla 2.2.1 Elementos mayoritarios presentes en aguas ordenados según su concentración

Generalmente los elementos mayoritarios se encuentran presentes en concentraciones superiores a las partes por millón (ppm) o miligramos por litro (mgL⁻¹). Por otro lado, los elementos traza, como algunos metales y metaloides y otros compuestos químicos, y compuestos orgánicos disueltos se encuentran en concentraciones inferiores, generalmente en el rango de las partes por billón (ppb) o microgramos por litro (µgL⁻¹). En la tabla 2.2.2 se presentan algunos elementos minoritarios o trazas presentes en las aguas de pozo estudiadas.

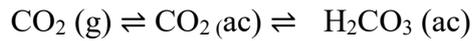
Elementos traza	Concentración (µgL⁻¹)
Metales o metaloides	Fe, Co, Zn, Al, As
Compuestos químicos	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻

Tabla 2.2.2 Elementos minoritarios y compuestos químicos presentes en aguas de pozo estudiadas

Las sustancias disueltas en agua pueden estar presentes bajo forma molecular o en forma iónica, pero en las aguas subterráneas la forma iónica es la más importante. Normalmente se trata de iones simples tales como los cationes Na⁺, Ca⁺², Fe⁺², o los aniones Cl⁻, SO₄⁻² o bicarbonato (HCO₃⁻) (Custodio y Llamas, 1983). A veces estos iones disueltos forman complejos entre metales o metaloides, aniones y también con la propia molécula de agua. Parte de las sustancias disueltas están en forma molecular no iónica, con frecuencia en equilibrio con especies iónicas, este es el caso del ácido carbónico, que mantiene su equilibrio del siguiente modo (Custodio y Llamas, 1983), asociado a sus respectivas constantes:



El ácido carbónico a su vez proviene de la difusión del CO_2 atmosférico y también originado por fotosíntesis de plantas acuáticas de la siguiente manera:



Para iones de carácter débil (HCO_3^-) el grado de disociación es función del pH de la disolución, el cual a su vez depende del resto de sustancias disueltas. Estos equilibrios donde se generan especies carbonato, bicarbonato, ácido carbónico, hidrogenión, son sumamente importantes para el agua, ya que cambian la química del agua, mediante la modificación del pH y favoreciendo la disponibilidad para formar pares iónicos con otros iones (cationes-aniones), especies complejas entre otras.

Las especies disueltas, se encuentran presentes casi siempre y su suma representa casi la totalidad de los iones disueltos; siendo los iones fundamentales (Custodio y Llamas, 1983), además se los encuentra en mayor proporción respecto a otros iones, llamándolos comúnmente iones mayoritarios. En cuanto a los iones carbonato y nitrato, también se los puede encontrar frecuentemente, sin embargo, su concentración dependerá de la naturaleza de su entorno, condiciones de pH, del tipo de geología, etc.

A continuación, se describen algunos iones de particular interés para la caracterización de un agua subterránea.

Los orígenes principales del calcio y magnesio, así como de otros en las aguas subterráneas se deben a la influencia de la erosión de las rocas, la disolución de minerales y las reacciones de intercambio iónico con las formaciones geológicas circundantes, controlando la química del agua subterránea (Laonamsai *et al.*, 2023).

Las aguas duras pueden causar problemas de incrustación en cañerías y otros conductos ya que precipitan como carbonato de calcio, sulfato de hierro u otros minerales contenidos en el acuífero. Estos sólidos se depositan en tuberías, bombas, etc. y generalmente provocan disminución en el caudal específico, debido a la obstrucción en los filtros (se reduce la superficie de entrada de agua).

En cuanto a la salud humana, el consumo de agua con altos niveles de sales (agua dura), ha sido relacionado con un aumento en el riesgo de desarrollar patología litiásica; los estudios realizados han podido demostrar una tendencia al incremento de cálculos en vías urinarias

superiores e inferiores, lo que sugiere que un consumo prolongado de este tipo de aguas representa un factor de riesgo para su padecimiento (Darner Mora *et al.*, 2000).

El ion Ca^{+2} suele ser el catión principal en la mayoría de las aguas naturales. Su concentración está controlada por el equilibrio carbónico e interviene en procesos de intercambio catiónico (por ej. con el Na^{+}) entre las arcillas y el agua circundante saliendo y entrando dentro de la estructura molecular de éstas (Capuano *et al.*, 2020; IGME, 2021). A las aguas pasa por simple disolución cuando tiene su origen en los yesos o los silicatos, o bien por ataque de las calizas o dolomitas, por acción del anhídrido carbónico. (Badilla, *et al.*, 2005)

Es importante destacar, que según la normativa uruguaya vigente (Norma UNIT 833:2008 de agua para consumo humano), la máxima concentración permitida para el calcio es de 250 mgL^{-1} .

El ion magnesio (Mg^{+2}), menos abundante que el Ca^{+2} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomitas y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferro magnesianos, así como de agua marina. La solubilidad de la magnesita (MgCO_3) en las aguas subterráneas naturales es mayor que la de la calcita (CaCO_3) por lo que, en condiciones normales, el MgCO_3 no precipita directamente de la disolución de modo que, para un período dilatado de tiempo puede producirse cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos. Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg^{+2} en aguas subterráneas. En ellas el Mg^{+2} es retenido con preferencia al Ca^{+2} en suelos y rocas. En aguas dulces naturales el contenido en ion Mg^{+2} no suele sobrepasar 40 mgL^{-1} . En terrenos calcáreos pueden superarse a veces los 100 mgL^{-1} y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mgL^{-1} (Antigüedad, I., *et al* 1988; Collazo, M., *et al* 2012; Laonamsai *et al.*, 2023). Con respecto al ion Na^{+} , una fuente importante de su presencia en las aguas subterráneas proviene de infiltración de lluvia, por meteorización de silicatos tipo albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y por la disolución de rocas sedimentarias. Las sales de Na^{+} (NaCl), son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre con el Ca^{+2} . Las concentraciones elevadas de Na^{+} en aguas naturales son perjudiciales para la agricultura ya que tienden a impermeabilizar los suelos, sobre todo en zonas donde el drenaje es deficiente, pero la presencia de Ca^{+2} y Mg^{+2} atenúa este efecto (IGME, 2021). Según la normativa UNIT 833:2008 el valor máximo permitido para agua para consumo humano es de 200 mgL^{-1} .

En relación al ion potasio (K^+), en aguas subterráneas su concentración no suele sobrepasar los 10 mgL^{-1} . En casos excepcionales pueden alcanzarse cantidades de K^+ por encima de 10 mgL^{-1} en los lagos denominados salmueras y en algunos casos estas concentraciones podrían ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales. El potasio tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico, por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del Na^+ .

La norma UNIT 833:2008 no declara valores máximos para potasio en aguas para consumo humano. Tampoco se han encontrado niveles máximos permitidos para este elemento en normativas internacionales.

Entre los aniones mayoritarios, encontramos que el Cl^- tiene muy buenas propiedades para ser usado como trazador de aguas. Se mantiene químicamente estable, no forma sales de baja solubilidad, no se oxida, ni se reduce en aguas naturales y no forma parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador para aguas casi ideal (estable, no interacciona ni es retenido, no altera las características del flujo del acuífero) pudiendo entonces utilizarse para conocer las zonas de recarga de un acuífero o zonas mezcla de aguas provenientes de la intrusión salina en acuíferos costeros (Antigüedad, I., *et al* 1988). Normalmente los valores de cloruros que se encuentran en aguas subterráneas se mantienen por debajo de los 100 mgL^{-1} y en la normativa UNIT 833:2008, podemos observar que se permiten concentraciones de cloruros de hasta 200 mgL^{-1} .

Otro parámetro importante son los sulfatos (SO_4^{2-}), que son compuestos presentes en el agua de forma natural, producidos por el lavado y disolución parcial de materiales del terreno por el que discurre (formaciones rocosas compuestas de yeso principalmente y suelos sulfatados). Se han encontrado altas concentraciones tanto en las aguas subterráneas como en las superficies que proceden de fuentes naturales, es decir que no han estado sometidas a contaminación antropogénica. Según lo que declara la Normativa UNIT 833:2008, prevé como concentraciones máximas permitidas para consumo humano de hasta 400 mgL^{-1} .

En relación a los nitratos (NO_3^-), son indicadores de contaminación, relacionada con las actividades urbanas, industriales, ganaderas y con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados, alcanzando elevadas concentraciones (IGME, 2021). La Normativa vigente determina como valor máximo permitido en aguas subterráneas de NO_3^- de 50 mgL^{-1} .

Dentro de los constituyentes minoritarios, el ion el fósforo (P) en las aguas naturales parece encontrarse en forma de orto fosfato (PO_4^{-3}), al igual que el nitrato, es un nutriente esencial

para las plantas, pero se encuentra en concentraciones mucho menores que este, probablemente por su marcada tendencia a formar iones complejos y compuestos de baja solubilidad con un extenso número de metales y por ser adsorbido por sedimentos hidrolizados, especialmente minerales de la arcilla en el suelo. Las principales fuentes de fosfatos se asocian a la explotación de rocas ígneas o sedimentarias marinas que contienen este elemento, a la industria de manufacturación de fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) o ganadero, entre otros.

El ion fluoruro (F^-), está considerado como un elemento traza, ya que su concentración en aguas subterráneas es muy baja, raramente sobrepasa los 2 mgL^{-1} , pero si se evidencian concentraciones que superan ese valor puede ser considerado un riesgo a la salud sobretodo si se trata de aguas destinadas al consumo humano. Las guías para la calidad del agua destinadas al consumo humano según la Organización Mundial de la Salud (OMS), han recomendado un valor máximo permitido de $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ (WHO, 2011), al igual que la normativa UNIT 833:2008. Además, hay estudios que evidencian la presencia de elevadas concentraciones en aguas subterráneas de F^- y As, ya que presentan una alta afinidad geoquímica (elevado coeficiente de correlación positiva), con bajas velocidades de circulación, pH altos, ambientes oxidantes y aguas bicarbonatadas sódicas (Cabrera, A. *et al* 2005).

Para conocer las características químicas de un agua subterránea y como ayuda a la interpretación de los análisis químicos, es que se cuenta con representaciones gráficas como herramientas de apoyo. Los gráficos hidroquímicos y estadísticos, son empleados tanto para comparar la evolución temporal y espacial de distintas muestras de agua, como para estudiar procesos de mezcla, intrusión salina, procesos de ablandamiento o endurecimiento del agua, oxidación de sulfuros y muchas otras reacciones químicas que modifican la proporción de elementos mayoritarios disueltos en el agua (Moreno Merino *et al.*, 2021).

Un ejemplo de la utilización de estos gráficos, son los diagramas de Piper -Hill- Langelier en los cuales, en lugar de representar las concentraciones absolutas de aniones y cationes, se muestran sus proporciones relativas y con ello las facies hidroquímicas. La idea de representar los resultados de análisis de agua mediante diagramas triangulares surgió a principio de la década de 1940, destacándose que Piper diseñó el diagrama que lleva su nombre y que se describirá más adelante.

Es importante mencionar, que la configuración composicional de las aguas subterráneas no es invariable durante el recorrido que realizan, ya que tienen una situación dinámica cambiante en el espacio y en el tiempo cuya interpretación ha de realizarse teniendo en

cuenta la posible interacción de los procesos y fenómenos que describiremos a continuación. El grado de modificación de la composición depende del tipo e intensidad de los procesos a que el agua esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos y, más frecuentemente, del orden de actuación de aquéllos en el espacio y en el tiempo.

Dentro de los procesos más frecuentes que participan en las modificaciones composicionales se encuentran:

- a- Intercambio iónico o proceso por el que algunas sustancias cambian iones por los existentes en el agua, relacionado con procesos de adsorción en arcillas, ciertos óxidos, sustancias orgánicas, etc. En general, los cationes divalentes son más fuertemente adsorbidos que los monovalentes. Los procesos de intercambio pueden coadyuvar al ablandamiento natural de las aguas (disminución de Ca^{+2} y Mg^{+2}).
- b- Aumento en la concentración, puede producirse tanto por disolución como por hidrólisis hasta que se alcance el producto de solubilidad de la sal correspondiente. También puede producirse por evaporación o enfriamiento y por ósmosis. Los efectos de evaporación y enfriamiento sólo son significativos en acuíferos someros y especialmente en las zonas de recarga y/o descarga de acuíferos en áreas de clima relativamente árido.
- c- La temperatura es un parámetro que afecta notablemente a la solubilidad de diferentes sales en el sentido de aumento de solubilidad con el aumento de temperatura.
- d- Una situación frecuente en la dinámica de las aguas subterráneas es la de mezcla de aguas con diferente contenido iónico. El efecto de ion común puede conducir entonces a la precipitación de ciertas sales como CaCO_3 . Mezclas de aguas en equilibrio con la calcita, pero con diferente presión parcial de CO_2 pueden producir efectos similares (IGME, 2021).

2.3 Calidad del agua para consumo humano

Según la OMS, la calidad del agua se refiere a las condiciones del agua en cuanto a sus características físicas, químicas y biológicas, tanto en su estado natural como después de haber sido alterada por la actividad humana. Para comprender mejor este concepto, es necesario definir qué entendemos por calidad del agua. Es importante destacar que no se puede considerar la calidad del agua como un término absoluto, ya que depende del uso específico al que se destine. En términos generales, la calidad del agua se refiere a las características que debe poseer para cumplir con un propósito determinado, es decir, su aptitud para el uso.

Cuando el agua está destinada al consumo humano, es necesario verificar el cumplimiento de los requisitos establecidos, conocidos como valores máximos permitidos (VMP). Entre estos parámetros se incluyen: pH, color, turbidez, dureza, cloro libre, conductividad, sulfatos, olor, nitratos, entre otros. El VMP es el valor que representa el nivel máximo de concentración de un componente, por encima del cual la muestra no cumple con los requisitos establecidos. Por ejemplo, para aguas para consumo se lo define en el Reglamento Bromatológico Nacional de Uruguay (Decreto 375/2011).

En Uruguay, la Norma UNIT 833:2008 establece los requisitos que debe cumplir el agua potable para consumo humano, independientemente de su fuente de captación, tipo de tratamiento, producción y sistema de distribución. Esta norma también define los valores máximos permitidos (VMP) para diversos componentes del agua, así como los parámetros de control, los parámetros adicionales y los complementarios, que deberán ser determinados en determinadas ocasiones según el caso. Asimismo, se establece el valor objetivo, que es el valor máximo de concentración de un componente que deberá cumplirse dentro de un plazo determinado por las autoridades competentes. Un ejemplo de esto es el arsénico, para el cual se ha establecido un valor objetivo de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ con un valor "provisorio" es de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$. Este valor objetivo debía cumplirse en 2023, según el Ministerio de Salud Pública de Uruguay (MSP), sin embargo, se ha autorizado una prórroga para su cumplimiento hasta noviembre de 2025.

En la Tabla 2.3.0 se muestran los VMP de parámetros a analizar en esta Tesis, para que cumplan el requisito de ser un agua apta para consumo humano según la Norma UNIT 833:2008.

Tabla 2.3.0. Parámetros elegidos para el estudio de la calidad del agua de pozo para consumo humano (CE: conductividad eléctrica y ORP: Potencial de oxidación-reducción)

Parámetros	Normativa UNIT 833:2008
T (°C)	NA
pH	6,5- 8,5
CE (μScm^{-1})	2000
ORP (mV)	NA
Alcalinidad ($\text{mgCaCO}_3\text{mL}^{-1}$)	NA
Dureza ($\text{mgCaCO}_3\text{mL}^{-1}$)	500
Cl^- (mgL^{-1})	250
As (μgL^{-1})	20

Parámetros	Normativa UNIT 833:2008
F^- (mgL^{-1})	1,5
NO_3^- (mgL^{-1})	50
SO_4^{2-} (mgL^{-1})	400
HCO_3^- (mgL^{-1})	NA
Na^+ (mgL^{-1})	200
K^+ (mgL^{-1})	NA
Mg^{2+} (mgL^{-1})	NA
Ca^{2+} (mgL^{-1})	250

*NA (no aplica requisito)

Un elemento importante a destacar y que se merece especial atención es el arsénico. La OMS establece que la exposición prolongada al arsénico inorgánico, principalmente a través del agua de bebida y los alimentos puede causar intoxicación crónica y los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel (OMS, 2022).

La OMS ha definido un valor guía para el arsénico en sus Guías para la calidad del agua de consumo humano, cuya finalidad es servir de base mundial para la reglamentación y

normalización en esta esfera. De ahí es que surgen los límites recomendados por razones de salud, anteriormente mencionados para el As en agua potable.

2.4. El arsénico y su determinación analítica en el laboratorio

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua subterránea, es visto como un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura. Se necesita contar con metodologías de determinación de As en matrices acuosas a nivel de trazas, compatibles con los límites impuestos por la legislación para el contenido de As en agua potable, que en muchos países se ha fijado en $10 \mu\text{g L}^{-1}$ teniendo en cuenta las recomendaciones de la OMS.

Existe una amplia variedad de técnicas analíticas para la determinación de arsénico, tales como métodos espectrométricos atómicos, técnicas electroquímicas, biosensores, entre otras. Sin embargo, entre las técnicas analíticas más ampliamente utilizadas para la determinación de arsénico y sus especies se encuentran las técnicas de espectrometría atómica, como la espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros (HG-AAS) y absorción atómica con atomización electrotérmica u horno de grafito (ET-AAS), plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) y el plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (ICP-MS), siendo compatibles para la detección y cuantificación de As según los límites de detección que deben alcanzarse para cumplir con la legislación para su contenido en agua potable (Alarcón *et al*, 2014).

A continuación, se describen los fundamentos teóricos de las técnicas más usadas para la determinación de As en agua, entre ellas las dos utilizadas en esta Tesis que fueron HG-AAS y ET-AAS.

2.4.1 Absorción atómica de llama acoplada a generación de hidruros (HG-AAS)

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros puede utilizarse para determinar aquellos elementos que forman hidruros volátiles en medio ácido cuando se hacen reaccionar

con un agente reductor como por ejemplo el tetrahidrobórato de sodio (NaBH_4). Esta técnica es particularmente útil para la determinación de As.

La espectroscopia de absorción atómica de llama acoplada a generación de hidruros fue una de las técnicas elegidas para determinar As en las muestras de agua de esta Tesis.

La absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de partes por billón (ppb) o trazas, elementos como As, Se, Hg, Sn, Sb, Ge, Bi y Te, que tienen la propiedad de formar el hidruro correspondiente. A su vez la generación de hidruros con sistema de inyección en flujo (Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, FIAS) es una técnica muy utilizada para la cuantificación del arsénico, ya que permite el análisis de menor cantidad de muestra, disminuye la producción de residuos y de arsina (cuya toxicidad es elevada) y posibilita también la automatización de la técnica (Litter, M., *et al* 2009).

Un arreglo de FIAs típico consta de una bomba, una válvula de inyección y un sistema de tuberías o mangueras; se muestra un esquema del instrumento en la figura 2.4.1.1

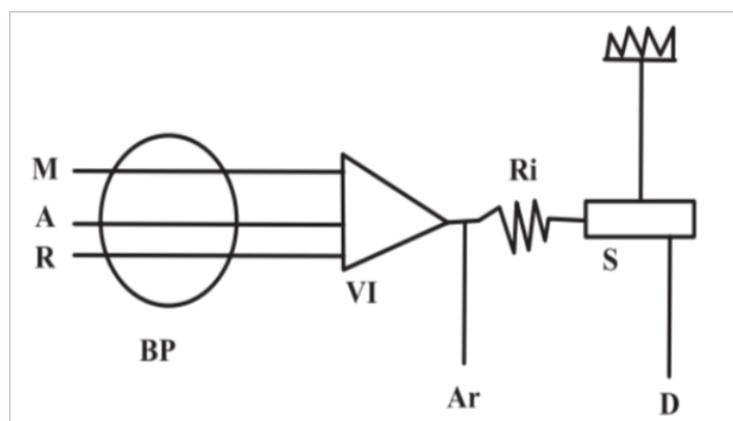


Figura 2.4.1.1 Esquema de un arreglo de FIA típico, R: reductor (NaBH_4), A: portador (HCl), BP: sistema de bombas peristálticas, VI: válvula de inyección, Ar: argón, Ri: rizo de reacción, S: separador gas-líquido, At: atomización, D: desecho

Este sistema permite la introducción de la muestra mediante una válvula de inyección en un canal por el que circula una corriente de fluido portador (Carrier) y se van haciendo confluir los distintos reactivos necesarios en el método analítico. Una bomba peristáltica es la encargada de la propulsión de los líquidos, y la longitud de los tubos por los que fluyen la

muestra, reactivos y mezcla de ambos, así como la velocidad de rotación de la bomba son los que fijan el tiempo de reacción.

Los hidruros liberados fluyen del recipiente de reacción por medio de una corriente de gas inerte que puede ser N_2 o Ar, a un tubo de cuarzo abierto en los extremos que es calentado por una llama compuesta por aire/acetileno. El tubo de cuarzo se encuentra montado por encima del quemador y alineado con el haz de radiación que proviene del espectrómetro. La temperatura que alcanza el tubo es la necesaria para que los hidruros se descompongan y se produzcan átomos libres de los elementos a ser determinados. En la figura 2.4.1.2 se muestra un esquema del instrumento FIA-HG-AAS.

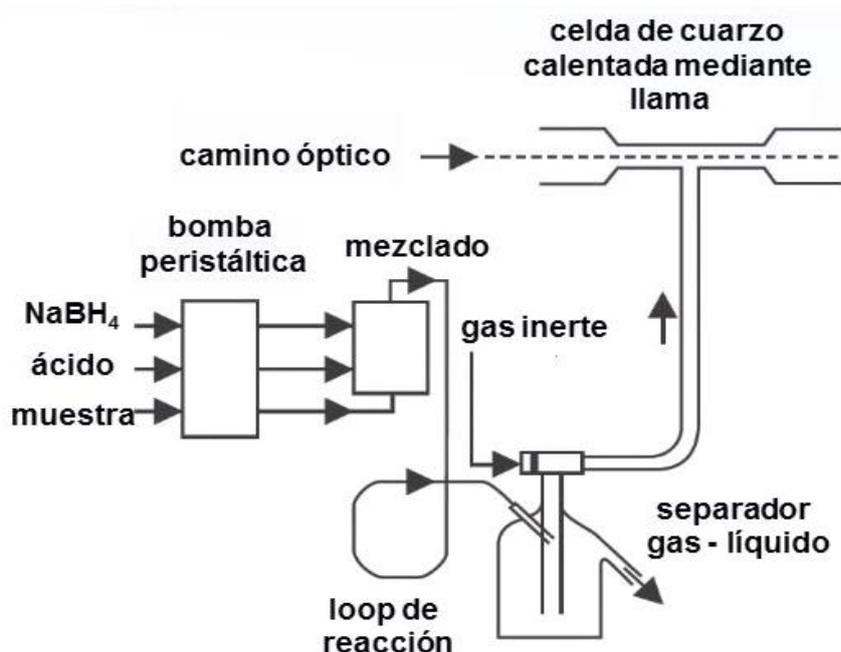


Figura 2.4.1.2 Esquema de un instrumento FIA-HG-AAS
(Modificada de <http://www.gbcs.com/products/aas/aa-accessories/>)

Para la determinación de As los compuestos de arsénico deben estar en su estado de oxidación (III) antes del agregado del $NaBH_4$ (Ramesh, K., *et al* 2005).

El proceso de determinación de elementos que forman compuestos volátiles por medio de cualquier método espectrométrico involucra tres pasos independientes: (1) preparación de la muestra, (2) generación del compuesto volátil y (3) atomización/detección (Dědina & Tsalev, 1995). Se muestra el esquema del proceso en la figura 2.4.1.3.

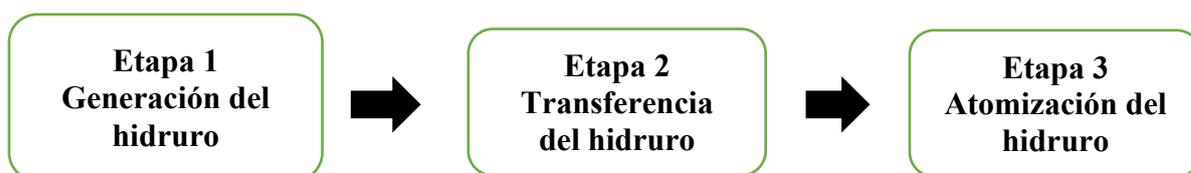


Figura. 2.4.1.3 Esquema de las etapas de determinación de compuestos de hidruros volátiles

Etapa 1

La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor, en este caso el agente reductor que se utiliza es borohidruro de sodio (NaBH_4), que es el reductor más utilizado. Esta reacción produce H atómico que reacciona con el As en la solución para formar hidruros volátiles. El mecanismo de formación de los hidruros es complejo, y se han propuesto las siguientes reacciones, donde R se refiere a un radical orgánico o puede ser hidrógeno:

- 1- $\text{RAs(O)(OH)}_{3-n} + \text{H}^+ + \text{BH}_4^- \rightarrow \text{RAs(OH)}_{3-n} + \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_3$
- 2- $\text{RAs(OH)}_{3-n} + (3-n) \text{BH}_4^- + (3-n) \text{H}^+ \rightarrow \text{RAsH}_{3-n} + (3-n) \text{BH}_3 + (3-n) \text{H}_2\text{O}$
- 3- $\text{BH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{H}_2$
- 4- $2 \text{AsH}_3 \rightarrow 2 \text{As}^0 + 3 \text{H}_2$

El mecanismo real de la reacción de reducción aún continúa sin ser clarificado, no obstante, en la práctica analítica el mecanismo en sí no es de importancia ya que siempre hay un exceso de BH_4^- , respecto al analito (Dědina, J., 1999; Laborda, F., 2002).

La técnica de HG-AAS también se utiliza para la determinación de los siguientes elementos además del As: Se, Sn, Pb, Sb, Ge, Bi, Te.

Etapa 2

Los hidruros volátiles como la arsina (AsH_3) son arrastrados por una corriente de gas portador inerte, generalmente Argón, hacia la unidad de atomización/detector, que se encuentra situada en el camino óptico del equipo.

Etapa 3

La unidad de atomización es en este caso la celda de cuarzo, que es calentada por una llama de aire-acetileno a una temperatura optimizada para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través de este tubo calentado, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento.

Al pasar la luz emitida por la lámpara a través del conjunto de átomos, la absorción crece a medida que estos se producen, llega a un máximo y cae al consumirse el analito y agotarse los átomos de la celda de absorción. En el caso de un sistema en flujo continuo se llega a un máximo de absorbancia el cual se mantiene mientras siga fluyendo la solución por el sistema (meseta) que se relaciona con la concentración del analito (Litter, M., *et al.* 2009)

2.4.2 Absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS)

La espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica (ETAAS) o comúnmente conocida como absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS), fue una de las técnicas elegidas para determinar As en las muestras de agua de esta Tesis.

El volumen de muestra que se utiliza es pequeño, en un rango de 5 a 100 μL , que se introduce directamente en el horno mediante un muestreador automático. El horno de grafito está ubicado entre dos electrodos y se alinea con trayectoria óptica en el instrumento AAS.

En la figura 2.4.2.1, se puede apreciar el esquema del equipo de absorción atómica con horno de grafito.

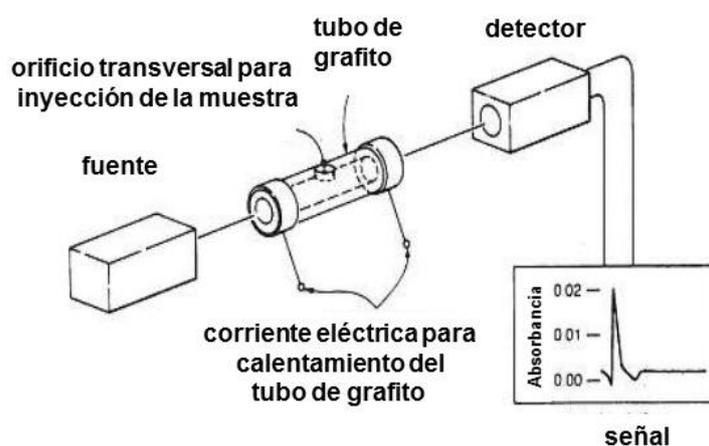


Figura 2.4.2.1. Esquema de equipo de adsorción atómica con atomización electrotrémica.
Imagen extraída: Bühl, V. (2017)

Esta técnica involucra fundamentalmente 2 procesos: la atomización de la muestra y la absorción de radiación proveniente de una fuente por los átomos libres. El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende las siguientes etapas:

Secado. Una vez que la muestra ha sido inyectada en el tubo de grafito, se calienta a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del solvente (usualmente entre 80 a 180 °C).

El objetivo de esta etapa es la evaporación del solvente. La muestra inyectada (2-20 µL) en el horno de grafito es sometida a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del solvente (80-180 °C). Aquí se evapora el solvente y los componentes volátiles de la matriz.

Calcinado. El próximo paso del programa es el calcinado por incremento de la temperatura, para remover la mayor cantidad de material (materia orgánica) de la muestra como sea posible, sin pérdida del analito. La temperatura de calcinación usada varía típicamente en el rango de 350 a 1600 °C. Durante el calcinado, el material sólido es descompuesto mientras que los materiales refractarios, como por ejemplo los óxidos, permanecen inalterados

Atomización. Tiene lugar en el tubo cilíndrico de grafito abierto en ambos extremos, que posee un orificio central para la introducción de la muestra mediante un inyector automático. En esta etapa, el horno es calentado rápidamente a altas temperaturas (1800-2800°C) para vaporizar los residuos del paso de calcinado. Este proceso lleva a la generación de átomos libres en el camino óptico. Se mide la absorbancia durante este paso.

La temperatura de atomización depende de la volatilidad del elemento. Usualmente se agrega una cuarta etapa para limpieza del horno a una temperatura algo superior a la temperatura de atomización. Cuanto mejor sea la separación de los elementos concomitantes del analito, mejor será la atomización y la determinación estará más libre de interferencias

El ciclo completo puede llevarse a cabo en menos de un minuto, es una de las ventajas frente al método de HG-AAS. La espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS) tiene como principal desventaja que se puede presentar una pérdida de arsénico en la etapa de pre-atomización. Esto se puede prevenir utilizando un modificador de matriz, como sales de níquel y paladio.

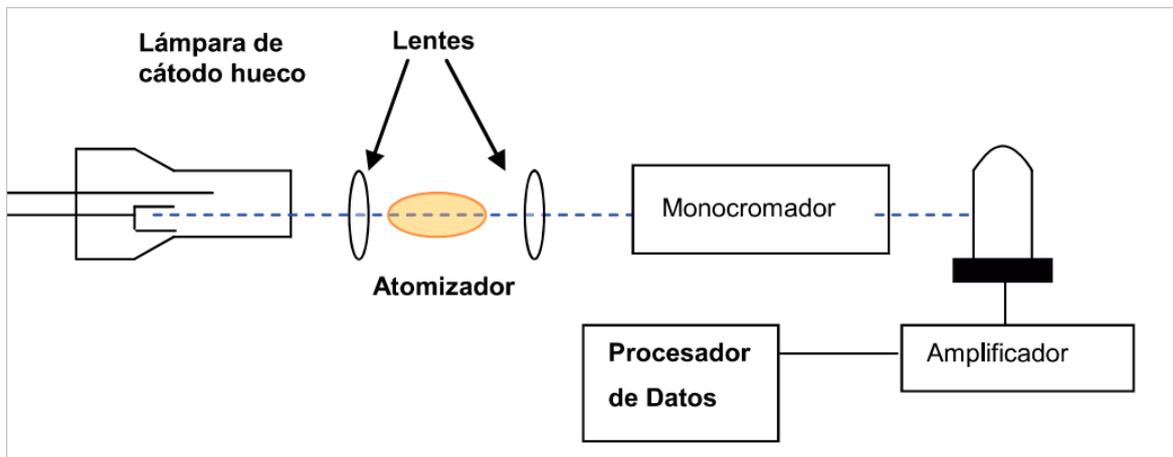


Figura 2.4.2.2 Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica. Imagen tomada del libro Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos. (RIQUIM; 2009)

La figura 2.4.2.2, muestra un esquema de los componentes básicos del equipo, la fuente radiante para las mediciones de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un cilindro relleno con un gas inerte dentro del cual se encuentra un cátodo (construido del metal a analizar) y un ánodo. Al aplicar un cierto potencial a través de los electrodos esta fuente emite el espectro atómico del metal del cual está construido el cátodo. El atomizador sin llama (atomización electrotérmica con horno de grafito), el vapor atómico se genera en un tubo de grafito calentado eléctricamente, en cuyo interior se ubica la muestra. Estos atomizadores presentan diversas ventajas, como una alta eficiencia en generar vapor atómico, permite el empleo de pequeños volúmenes de muestra y análisis directo de muestras sólidas.

El monocromador de red con montaje de Littrow o de Czerny-Turner, permiten aislar una línea de resonancia del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco.

Se mide la atenuación de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, siendo la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presentes. (Litter, M., *et al* 2009). El mejor desempeño para la determinación de As, se logra a una longitud de onda de 193,7 nm, con corrección de fondo Zeeman. El efecto Zeeman es el cambio del espectro atómico cuando un átomo es modificado por acción de un campo magnético. La señal de absorción única se desdobra en dos o más componentes

simétricamente dispuestos en torno a la posición normal de absorción, si bien el campo magnético no afecta a moléculas y partículas existentes en la matriz, al desactivarlo se mide la absorbancia total y con el campo magnético se mide solo el fondo (Litter, M., *et al* 2009). Como detector, se emplea un fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador. Un amplificador selectivo amplifica la señal pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital, o un registrador u otro.

CAPÍTULO III - Metodología

En este Capítulo se describen las estrategias asociadas para el desarrollo de los objetivos específicos planteados. En primer lugar, se presenta el enfoque utilizado para la revisión y el estudio bibliográfico de las publicaciones y trabajos relevantes sobre la contaminación natural y antropogénica por arsénico en agua subterránea, los riesgos de exposición humana, impacto en la salud a nivel global y regional y la situación específica en Uruguay. Luego se desarrolló cada etapa de la metodología aplicada para el muestreo y análisis de algunos parámetros químicos de aguas subterráneas. Posteriormente, se presenta la forma en que fueron seleccionados el área de estudio y los puntos de muestreo, así como la encuesta realizada a la población del área de estudio. Además, la determinación en el laboratorio de parámetros fisicoquímicos y químicos inorgánicos y la caracterización de las aguas subterráneas (Modelación Hidroquímica) por medio de representaciones gráficas.

Posteriormente, se describe la validación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en aguas subterráneas mediante Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama acoplada a Generación de Hidruros (HGAAS) y de fluoruro y sodio en aguas subterráneas mediante cromatografía iónica.

Finalmente, se presentan herramientas estadísticas para el análisis de los resultados.

Para facilitar la lectura, se incorpora un esquema del orden como se fueron desarrollando los objetivos específicos y más adelante se explican los motivos por los cuales las validaciones propuestas en OE4 y OE5, se realizaron en este orden.



3.1 Revisión y estudio bibliográfico

El interés por conocer la importancia de la presencia de As en aguas subterráneas, la gravedad que produce su consumo en la salud humana y cual es la situación en la región, en Uruguay y sobre todo cual es la información en el Norte del país dadas las características de esta región en cuanto a su producción agrícola y la utilización de aguas subterráneas por los productores, llevó a que se realizara una búsqueda de información sobre las principales características de este elemento, y así poder comprender la repercusión de encontrar niveles elevados en las aguas sobre la salud humana.

La búsqueda de información se realizó en los repositorios académicos de acceso abierto:

- Portal Timbó: Una iniciativa de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) de Uruguay, que proporciona acceso gratuito a una amplia variedad de publicaciones científicas y académicas de todo el mundo (<https://timbo.org.uy/>).
- Portal Colibrí: El repositorio institucional de la Universidad de la República, que agrupa y preserva su producción académica con el objetivo de difundir, aumentar la visibilidad y facilitar nuevas investigaciones a partir de dicha producción (<https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/>).
- Google Scholar: Una herramienta que permite realizar búsquedas en literatura académica, cubriendo una amplia gama de disciplinas y fuentes (<https://scholar.google.com/>).

Además, el aporte de material de investigación de mis tutoras de tesis fue muy valioso, ya que ellas publicaron trabajos de investigación en temas que involucran el estudio de As, sobre todo en la zona Sur y Este del país, siendo además la Dra. Nelly Mañay, pionera en el área de la Geología Médica.

Toda la información recopilada se organizó para facilitar su comprensión, abordando inicialmente las características del As, su origen en la naturaleza, los usos antropogénicos, su presencia en el ambiente, en el agua y en los alimentos. Se incluyen las concentraciones recomendadas por organismos internacionales para evitar efectos dañinos en la salud, así como datos sobre su presencia y niveles de concentración a nivel mundial, regional y en Uruguay, los efectos en la salud humana, la toxicidad del arsénico y su mecanismo de acción y la toxicidad según sus especies.

3.2 Muestreo – Plan de muestreo y procedimientos

La obtención de la muestra analítica es el primer paso del proceso analítico, y de gran importancia. La protocolización y el seguir en forma correcta los procedimientos de muestreo, transporte y almacenamiento son fundamentales para la adquisición de datos representativos y confiables. En el caso de aguas subterráneas, algunos parámetros deben medirse en el campo (*in situ*), ya que varían rápidamente, en pocos minutos, ya sea por intercambio gaseoso atmosférico, reacciones químicas o microbiológicas. Las muestras se almacenan para su traslado al laboratorio, la conservación de las mismas requiere un control de la temperatura, en general se realiza a 4 °C (Ortega, A., *et al* 2012; APHA, 2017).

A la hora de diseñar un plan de muestreo, se debe tener presente el objetivo del muestreo, que parámetros se quieren analizar en función del objetivo del muestreo, seleccionar el procedimiento de muestreo adecuado y si se requiere o no el uso de herramientas que faciliten la colecta, como por ejemplo bailers (son dispositivos portátiles, diseñados para recolectar muestras de aguas subterránea en pozos de monitoreo, o para purgar pozos de agua subterránea previo al muestreo, estas sondas cuentan con una válvula y tienen un volumen interno aproximadamente de 1 litro o 0,5 litros) (Custodio y Llama 1983). Se sugiere realizar el registro de datos del pozo, como ser caudal, profundidad, de que acuífero capta el agua, para ello es recomendable consultar al constructor del pozo o geólogo. Se deberá acondicionar la muestra colectada en envases adecuados, según los parámetros a analizar, contar con etiquetas, rotuladores indelebles, conservadoras para refrigerar la muestra, geles de conservación de frío y en lo posible dataloggers para registrar la temperatura durante el transporte de las muestras al laboratorio (APHA, 2017).

Para este trabajo se realizó un muestreo por bombeo, en el cual el tiempo de bombeo requerido para luego colectar la muestra, y demás procedimientos para el muestreo serán definidos a continuación.

Selección de los pozos a muestrear

En base a una visualización al azar en el Google Maps y según la conveniencia de acuerdo a los recursos económicos con los que se contaba en ese momento, se definieron 30 pozos ubicados en las zonas de: Corralitos, Colonia Osimani, Nueva Hespérides, Colonia Gestido, Tropezón, San Antonio, Termas del Daymán, Parada Daymán y centro de la ciudad (Ver

Figura 3.2.1). En la figura 3.2.2, se observa la distribución en cuanto a número de pozos en cada zona seleccionada.

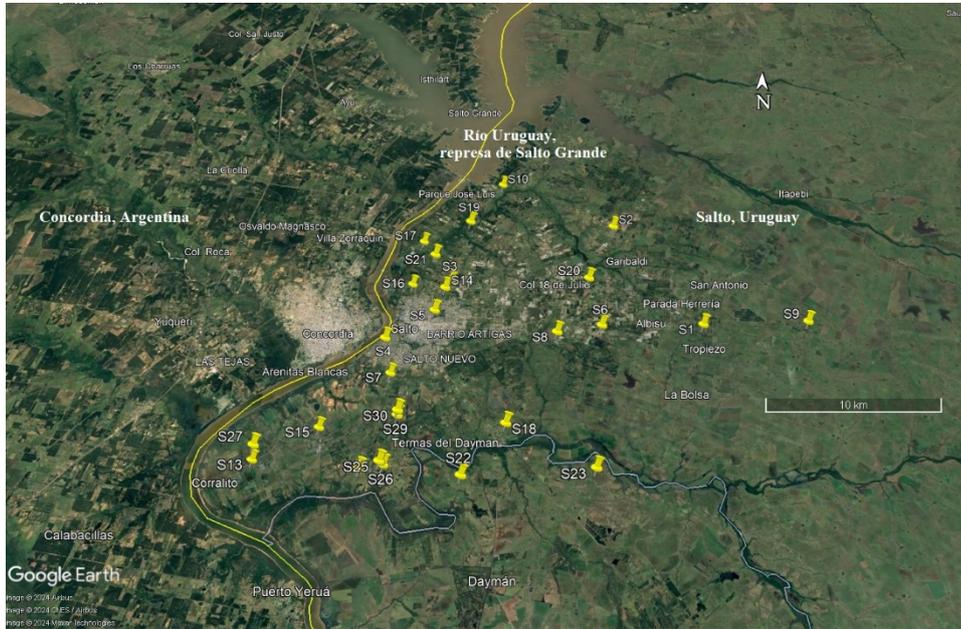


Figura 3.2.1 Mapa del departamento de Salto, georreferenciando los pozos muestreados en color amarillo.

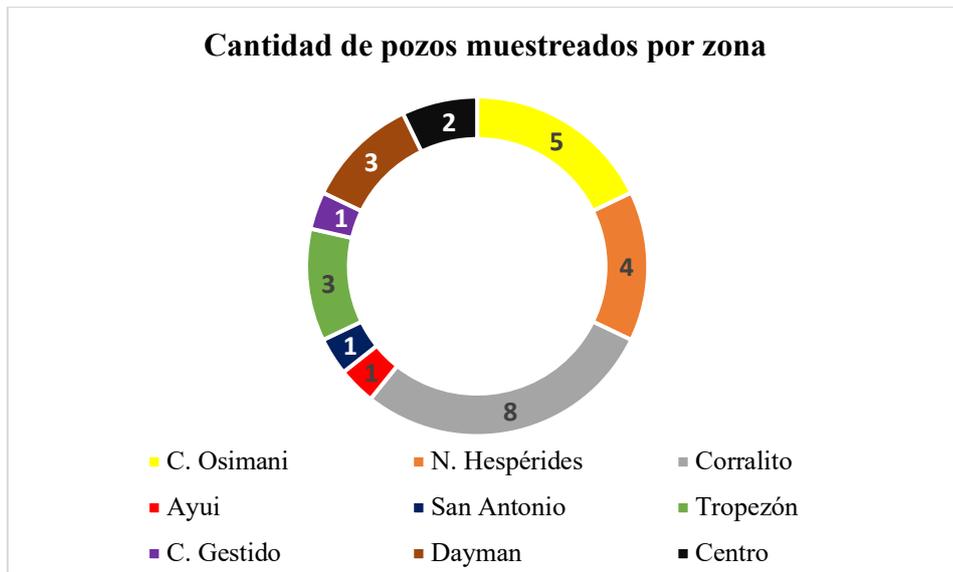


Figura 3.2.2 Distribución del número pozos por zona para la obtención de las muestras de agua.

Para seleccionar las zonas de estudio, se tuvo en cuenta zonas de producción agrícola donde el suministro de agua proviene principalmente de pozos semi-surgentes. Las zonas seleccionadas fueron: Nueva Hespérides, Corralito y Colonia Osimani, caracterizadas por la producción a campo abierto; Colonia Gestido, Tropezón y San Antonio, donde predomina la agricultura en invernaderos y, en menor medida, a campo abierto; y Daymán, Ayuí y Centro, destinadas principalmente al consumo particular y recreativo. Esta selección abarca diversos usos del agua, facilitando una mejor discusión de los resultados obtenidos.

Procedimiento de muestreo

La toma y conservación de las muestras se realizó siguiendo el protocolo de muestreo general del manual de métodos estándares de análisis de agua y efluentes APHA (Ed.23, 2017) como se detalla a continuación.

Primero se limpió con un hisopo con agua destilada la boca de salida del caño conectado al pozo y luego se prendió la bomba. Se dejó purgar el pozo por el tiempo equivalente a lo que demora en vaciar los caños del pozo, unos 3 volúmenes de pozo (se consideró el área de sección del pozo, el caudal y la profundidad del mismo). Se calculó aproximadamente el tiempo que lleva en recorrer el agua por todo el sistema de caños, el resultado en un promedio de 5-8 minutos para pozos menores a 50 mts. de profundidad. Se colectaron las muestras en frascos de polipropileno de 500 mL (Figura 3.2.3) y las mismas fueron rotuladas adecuadamente y acondicionadas en conservadoras para su transporte, (se utilizó conservantes en gel para lograr que la temperatura en las mismas no superara los 4 °C) y posterior análisis en el laboratorio. Una vez llegadas al laboratorio se determinó alcalinidad y aniones mediante cromatografía iónica dentro de las 24 horas posteriores a la toma de muestra y luego se conservaron en heladera a 4 °C hasta el momento de los posteriores análisis.



Figura 3.2.3. Colecta de muestra de agua directo de la salida de un pozo.

3.3 Encuestas a los propietarios y usuarios del agua

Para esta Tesis, se tomó como referencia el formato de encuestas propuesto en la Tesis de Doctorado de la Bioquímica Clínica Paulina Pizzorno, Titulada: “Evaluación del arsénico en aguas subterráneas utilizadas en áreas rurales de Uruguay y su posible impacto en la salud”, (ANEXO 1). La encuesta y su formato fueron aprobados por la Comisión de Ética de Investigación en Seres Humanos de Facultad de Química, (Exp. N^o 101900-500117-21 con fecha 24/06/2021), y también fueron aceptados por el comité de ética del Cenur LN.

Al momento de realizar la toma de muestra del agua se procedió a encuestar a los referentes del lugar. La información obtenida de las encuestas fue de utilidad al momento de realizar el análisis de datos de las muestras de agua y correlacionarlos con la población usuaria, utilizando herramientas estadísticas adecuadas, lo cual se detallará en el capítulo de resultados.

3.4 Análisis de parámetros fisicoquímicos en el sitio de muestreo

Las determinaciones de CE y ORP fueron realizadas utilizando una sonda multiparamétrica marca HACH®, modelo sensION⁺ MM150 en el lugar de la toma de muestra. Para ello se

calibró la misma con soluciones de calibración HACH, para conductividad eléctrica (CE) $147 \mu\text{Scm}^{-1}$ y $1413 \mu\text{Scm}^{-1}$, pH 4, 7 y 10, y Potencial Redox ORP (mV).

Se tomó una alícuota de la muestra colectada y se determinaron los parámetros: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), CE (μScm^{-1}), pH, Potencial Redox ORP (mV). Se registró en planilla de campo junto con la georreferenciación de los pozos (coordenadas), la profundidad del pozo y se consultó si el propietario tenía conocimiento sobre el origen del agua, en particular de qué acuífero estaría captando la bomba.

3.5 Análisis en Laboratorio

Generalidades

En el Laboratorio de Agua y Suelos (LAS) del Departamento del Agua del CENUR Litoral Norte, se determinaron Alcalinidad por titulación ácido base (APHA 2320-B), Dureza total mediante complejometría con EDTA (APHA 2340-B), iones mayoritarios y traza empleando cromatografía iónica (APHA 4110-B)

Existen diversas metodologías para la determinación de As, como se describieron en el marco teórico.

Cabe aclarar que debido a los tiempos de muestreo y la demora en la llegada de la celda de cuarzo para el Absorción atómica de llama con generación de hidruros (Perkin Elmer 900F, con modulo FIAS 100) existente en el LAS de Salto, se decidió que los niveles de arsénico total (As) de las muestras colectadas, se determinaran mediante Horno de grafito en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Química Montevideo con una metodología ya validada en dicho laboratorio. Además, con el objetivo de adquirir destreza y conocimiento de absorción atómica de llama con generación de hidruros, se seleccionaron algunas muestras para realizar su determinación mediante otra metodología validada por esta última técnica mencionada en el Laboratorio de CEQUIMTOX de Facultad de Química, Montevideo.

3.5.1 Alcalinidad por titulación ácido base

La determinación analítica utilizada es mediante método titulométrico según lo sugerido por los métodos estándares de análisis de agua y efluentes (APHA 2320- B). La alcalinidad se determina por titulación potenciométrica con una solución estándar de un ácido mineral fuerte (H_2SO_4 en este caso) a los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato y el ácido carbónico. El punto de equivalencia del bicarbonato es a pH 8,3 y el del ácido carbónico a

pH 4,5. Como indicador de estos puntos se utiliza un electrodo de pH. Si la alcalinidad es mayor a 20 mg CaCO₃/L, como resultaron las muestras analizadas, continúa la valoración hasta pH 4,2 y el resultado se determina del siguiente modo (DINACEA, 1002 UY).

$$\text{Alcalinidad (mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{(2 \times G1 - G2) \times N \times 50000}{T}$$

G1: corresponde al gasto de ácido sulfúrico a pH 4,5

G2: corresponde al gasto de ácido sulfúrico a pH 4,2

N: corresponde a la normalidad del ácido sulfúrico utilizado

T: corresponde a mL de la muestra valorada

Se informa el valor del pH del punto final como se indica: “Alcalinidad a pH” = pH = X, y
Alcalinidad = X mg CaCO₃L⁻¹.

Si pH es mayor a 8,3, se puede establecer la relación estequiométrica entre las tres principales formas de alcalinidad presente en muchas aguas según:

- 1- La alcalinidad de carbonatos está presente cuando la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína no es cero, pero es menor a la alcalinidad total.
- 2- La alcalinidad de hidróxidos está presente si la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína es más de la mitad de la alcalinidad total.
- 3- Existe alcalinidad de bicarbonatos si la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína es menor a la mitad de la alcalinidad total. Esta relación puede ser calculada según se indica en la metodología sugerida por DINACEA (DINACEA, 1002UY).

3.5.2 Dureza total por complejometría con EDTA

La dureza total se define como la suma de las concentraciones de los iones calcio y magnesio, expresados como carbonato de calcio (CaCO₃), otros iones (Fe⁺², Sr⁺², Mn⁺²) también generan dureza, pero se encuentran en menores concentraciones (Custodio y Llamas, 1983).

El método analítico utilizado para las muestras fue una titulación complejométrica con EDTA, sugerido por los Métodos Estándares de Análisis (APHA 2340-C).

Los iones calcio y magnesio forman complejos estables con etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA). El punto final de la titulación es detectado por el viraje de color del

indicador "Negro de Eriocromo-T", el cual presenta un color rosado en presencia de calcio y magnesio en forma libre y un color azul cuando los cationes están formando complejos con EDTA.

Este parámetro químico permite evaluar la dureza de las aguas según la clasificación establecida por la OMS: el agua se considera blanda cuando presenta valores entre 0 y 60 mgL^{-1} , moderadamente dura entre 61 y 120 mgL^{-1} y dura entre 121 y 180 mgL^{-1} .

3.5.3 Iones mayoritarios y traza mediante cromatografía iónica

La determinación de iones por cromatografía iónica se realizó en el cromatógrafo marca THERMO modelo Dionex Aquion, que se muestra en la Figura 3.5.3.0.



Figura 3.5.3.1 Cromatógrafo de iones Dionex Aquion marca THERMO presente en el Laboratorio de Agua y Suelos.

El sistema Dionex Aquion realiza el análisis de iones mediante la detección de la conductividad suprimida (suprimiendo la señal del eluyente utilizado). El sistema de cromatografía iónica consta de un eluyente líquido, una bomba de alta presión, un inyector de muestra, una columna protectora y separadora, un supresor químico, una celda de conductividad y un sistema de recolección de datos (Figura 3.5.3.2).

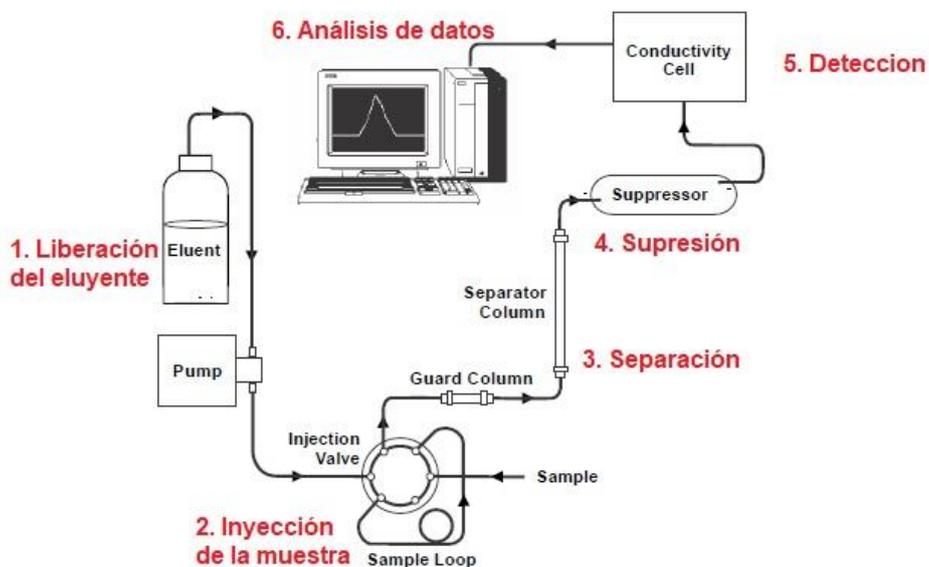


Figura 3.5.3.2 Esquema de análisis de muestra en el Dionex Aquion (disponible en versión virtual 3D en <https://www.thermofisher.com/uy/en/home/virtual/aquion-ic-system-3d-tour.html>)

Antes de analizar una muestra, el sistema de cromatografía iónica se calibra utilizando soluciones estándares (que se describirán a continuación). Al comparar los datos obtenidos de una muestra con los obtenidos de un estándar conocido, se pueden identificar y cuantificar los iones que se detectan en la muestra problema. El sistema de recopilación de datos, se ejecuta desde un software de cromatografía mediante la producción de un cromatograma (un gráfico de la salida del detector frente al tiempo). El software de cromatografía convierte cada pico del cromatograma en una concentración de muestra y produce una copia impresa de los resultados.

El agua ultrapura usada del tipo ASTM Tipo I, 18,2 MΩcm de resistividad que se obtuvo mediante un purificador Arium mini de Sartorius®.

Antes de inyectar en el cromatógrafo las muestras tanto para análisis de cationes como de aniones, fueron filtradas por filtros de nylon de 0,45µm marca Whatman® Uniflo Nylon.

El equipo usado fue un Cromatógrafo iónico marca Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System presente en el Laboratorio de Agua y Suelos del Dpto. de Aguas y se utilizó el software Chromeleon 7, Chromatography Data System, versión 7.2.9. Se detallan en la tabla 3.5.3.1 las características del equipo empleado.

En la Tabla 3.5.3.1 Características del Cromatógrafo iónico Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System.

	Precolumna	Columna	Supresor
Cationes	CG16 (5x50mm) N°057574	Dionex IonPac® CS16 (5x250 mm) N° 079805	Dionex CDRS 600 4mm, regenerado dinámicamente. N°088668.
Aniones	AG22 (4x50mm) N°064139	Dionex IonPac® AS22 (4x250 mm) N° 064141	Dionex AERS 500 Carbonate 4mm, electrolíticamente regenerado. N°085029

Cationes

Para realizar la curva de calibración de cationes se parte de una solución estándar madre Thermo® Scientific: *Dionex Six Cation* (pH 3,0 +/- 0,3), código 046070, lote n° 210610.

En la tabla 3.5.3.2 se presentan las concentraciones de los cationes en dicha solución.

Tabla 3.5.3.2 Concentraciones de cationes presentes en la solución estándar madre, multificación.

Componente	mgL ⁻¹
Li ⁺	200
NH ₄ ⁺	250
Na ⁺	200
K ⁺	500
Mg ⁺²	250
Ca ⁺²	500

Las soluciones para la construcción de la curva de calibración son las siguientes

Muestra	mgL⁻¹
Bco	0
Std 1	0,08
Std 2	8,0
Std 3	40,0
Std 4	100,0
Std 5	200,0

El solvente utilizado Thermo®: ácido Metanosulfónico concentrado 0,1M [CH₃SO₃H (0,1N)]. Las condiciones cromatográficas se presentan en la Tabla 3.5.3.3, dichas condiciones fueron recomendadas por Thermo Fisher según su manual de uso del simulador virtual de columnas para cromatografía iónica (disponible en <https://www.thermofisher.com/uy/en/home/industrial/chromatography/ion-chromatography-ic/ion-chromatography-columns/virtual-ic-column-separation-simulator.html>), con una modificación en el tiempo de corrida y el flujo para disminuir el gasto de solvente manteniendo una buena resolución de los picos.

Tabla 3.5.3.3 Condiciones del método para determinación de cationes

Parámetro	Condición
Tiempo de corrida (min)	35
Flujo (mLmin ⁻¹)	2.0
Presión (psi)	2674
Conductividad total (μS)	2004
Temperatura (°C)	30
Corriente supresor (mA)	117
Volumen de muestra (μL)	25

Aniones

Para realizar la curva de calibración de aniones se parte de una solución estándar madre Thermo® Scientific: *Dionex Seven Anion* código 057590. En la tabla 3.5.3.4, se presentan las concentraciones de los aniones en la solución.

Tabla 3.5.3.4 Concentraciones de aniones presentes en la solución estándar madre del tipo multianión.

Componente	mgL ⁻¹
F ⁻	20
Cl ⁻	100
NO ₂ ⁻	100
SO ₄ ⁻²	100
Br ⁻	100
NO ₃ ⁻	100
PO ₄ ⁻³	200

Las soluciones para la construcción de la curva de calibración son las siguientes:

Muestra	mgL ⁻¹
Bco	0
Std 1	0,16
Std 2	0,80
Std 3	4,0
Std 4	10
Std 5	20

El solvente utilizado Thermo®: Dionex AS 22: 4,5 mM Na₂CO₃ y 1,4 mM HCO₃⁻

Las condiciones se presentan en la Tabla 3.5.3.5.

Tabla 3.5.3.5. Condiciones del método para determinación de aniones

Parámetro	Condición
Tiempo de corrida (min)	10
Flujo (mLmin ⁻¹)	1,5
Presión (psi)	3774 - 3777
Conductividad total	2370
Temperatura (°C)	30
Corriente supresor (mA)	39
Volumen de muestra (µL)	25

Las muestras fueron filtradas con filtro de nylon de 0,45 μm marca Whatman y cada corrida tuvo una duración de 12 minutos con un flujo de 1,5 mLmin^{-1}

Los cromatogramas y el reporte de resultados se procesaron mediante el software indicado anteriormente.

3.5.4 Métodos utilizados para la determinación de Arsénico

Para la determinación de As total se tomaron como referencia métodos analíticos de Espectroscopia de Absorción Atómica por Llama mediante Generación de Hidruros (HG-AAS), sugeridos por los Métodos Estándares de Análisis de Agua y Efluentes (APHA, 2017), y también metodologías validadas en los Laboratorios de Toxicología (CEQUIMTOX), y Química Analítica de Facultad de Química.

3.5.4.1 Determinación de Arsénico por Espectroscopia de absorción atómica con generador de Hidruros HG-AAS

Es importante aclarar que para esta Tesis, si bien se desarrolló y validó este método en el Laboratorio de Agua y Suelos del Departamento del Agua, CENUR LN Salto, (ver apartado 4.5.1), por inconvenientes de demora por pandemia COVID-19 en la importación de algunos materiales como ser la celda de cuarzo, se debieron analizar las muestras que ya habían sido colectadas en el Laboratorio de CEQUIMTOX por medio de dos metodologías, espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros y sistema de inyección en flujo y por horno de grafito. A continuación, se describen los materiales y el procedimiento analítico para determinar As mediante HG-AAS.

3.5.4.2 Procedimiento analítico para determinar As por generación de hidruros (HG-AAS) en Facultad de Química.

Materiales y Reactivos

El material de vidrio fue sumergido en ácido nítrico 10% v/v, la noche previa a su uso y luego enjuagado con agua ultrapura. El agua ultrapura fue obtenida de un purificador Millipore Simplicity 185.

El NaBH_4 (99%; Sigma – Aldrich) se preparó al 1% (m/v) en solución de hidróxido de sodio al 0,5% (m/v) antes de su uso.

La solución de HCl 0,1 M se preparó diluyendo volúmenes apropiados del ácido concentrado (37,8%; Fisher Scientific para análisis de trazas) en agua ultrapura.

Standard de As (1000 mgL^{-1}): disolución de As (V): solución de estándar de As trazable o SRM NIST H_3AsO_4 en HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Certipur®, de concentración 1000 mgL^{-1}

Instrumentación

Balanza analítica OHAUS Adventurer TM, capacidad máxima 210g. y apreciación de 0,0001g.

Espectrómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 55B.

Las condiciones operativas para la determinación de As, son las establecidas en el protocolo de uso del equipo que se encuentra en la Facultad de Química en el laboratorio de Toxicología (CEQUIMTOX), modelo Varian SpectrAA 55B, operado a una longitud de onda de 193,7 nm, y equipado con un quemador de 10 cm que utiliza una llama aire-acetileno. La celda de cuarzo en forma de T VGA 76/77 (Varian), y el ancho de la rendija es de 0,5 nm. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de cátodo hueco también marca (Varian), según las recomendaciones del fabricante, (Ver figura 3.5.4.2.0).

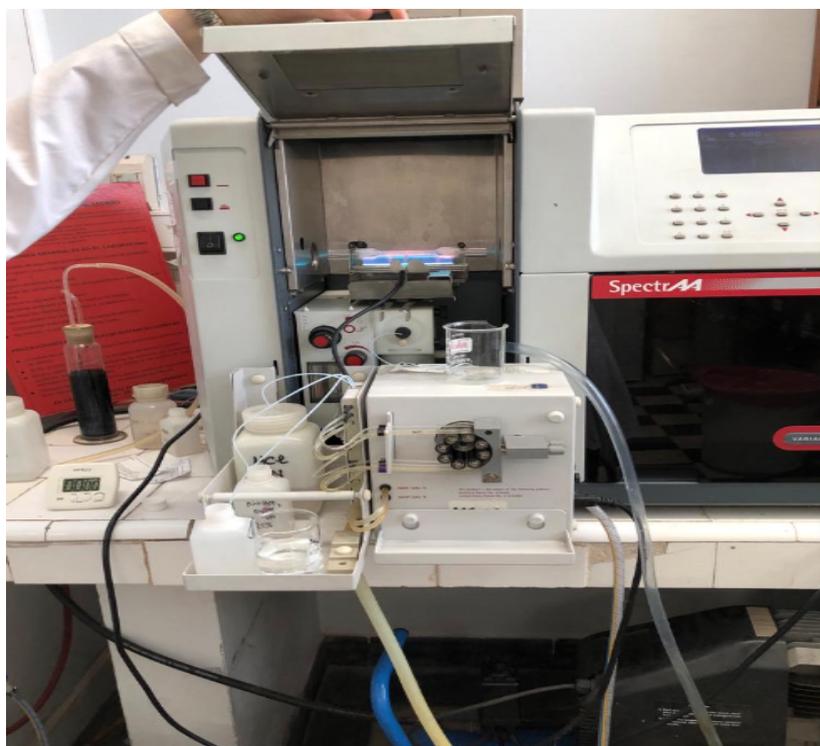


Figura 3.5.4.2.0 Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 55B con módulo comercial en flujo para la generación de hidruros VGA 77.

Para la generación de hidruros, se utilizó un accesorio de sistema de flujo VGA 77, el gas utilizado fue nitrógeno 99,999% de pureza, el agente reductor NaBH_4 y el reactivo ácido HCl . Se puede observar en la figura 3.5.4.2.1 el esquema del sistema de flujo, donde la muestra, el ácido y el reductor son impulsados por la bomba peristáltica hacia el reactor.

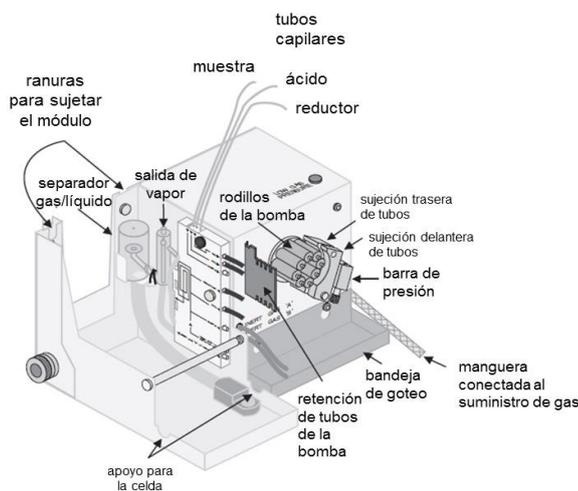


Figura 3.5.4.2.1 Esquema del módulo comercial VGA 77

(Adaptado de: <http://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/1047.pdf>).

A partir del estándar comercial de As(V) de 1000 mgL^{-1} se prepara una disolución madre de As(V) de 10 mgL^{-1} y posteriormente se toman 2 mL de dicha disolución y se lleva a 10 mL con agua ultrapura para obtener una concentración de $200 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$, a partir de esta concentración, se realizan diluciones para obtener soluciones estándares de $(2,5- 5,0- 8,8 \text{ y } 12,5) \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$, para construir la curva de calibración de As .

$[\text{As}] \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$	Vol Std $[200] \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$	Vol H_2O MilliQ (mL)
0	-	8
2,5	$100 \text{ }\mu\text{L}$	7,9
5,0	$200 \text{ }\mu\text{L}$	7,8
8,8	$350 \text{ }\mu\text{L}$	7,65
12,5	$500 \text{ }\mu\text{L}$	7,5

Tabla 3.5.4.2 Concentraciones de As de la curva de calibración

Tanto a los estándares como a las muestras se les agrega 800 μL HCL concentrado más 800 μL KI al 20%, se agita y deja 40 minutos antes de medir, para que el As (V), se reduzca a As (III). La curva realizada y los resultados de los niveles de As en las muestras de aguas de pozo por HG-AAS se presentan el Apartado 4.5.

3.5.4.3 Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito en Facultad de Química.

En el laboratorio de Química Analítica, se determinaron los niveles de As para las 30 muestras extraídas, mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (ETAAS). A continuación, se describen los materiales y el procedimiento.

3.5.4.4 Procedimiento analítico para horno de grafito (GF-AAS) en Facultad de Química.

Se realizó mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito la determinación de los niveles de As total en el Laboratorio de Química Analítica de Facultad de Química utilizando un equipo Thermo Scientific iCE 3000 series (Figura 3.5.4.4.0) y la metodología desarrollada y validada por la Unidad de Análisis de Aguas de la Facultad de Química.

Materiales y reactivos

La lámpara de cátodo hueco utilizada (Photron, Pty. Ltd., Victoria, Australia), fue operada a la línea analítica para la determinación de As de 193,7 nm.

El espectrómetro fue controlado mediante el software SOLAAR (Thermo Scientific, Cambridge, Reino Unido).

La absorbancia integrada (área de pico) fue utilizada para evaluación de las señales y la cuantificación.

Se utilizaron tubos de grafito ELC® (Thermo Scientific™ *Extended Lifetime Cuvettes*) para todas las determinaciones. Gas argón 99,999% (Linde, Montevideo, Uruguay) fue utilizado como gas de purga y protector

El gas utilizado, Argón (Ar) de alta pureza, las diluciones de las muestras y estándares se realizaron con ácido al 0,1% (HNO_3).

Reactivos utilizados:

Para la curva de calibración se partió de una solución de estándar madre Merck KGaA 1000 mgL⁻¹ As, código HC98239073.

Modificador de matriz: Paladio marca Merck KGaA 10g/L ± 0,2 g/L (Pd(NO₃)₂ /HNO₃ ca. 15%. Código B1394789 650.



Figura 3.5.4.4.0 Espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotrémica Thermo Scientific iCE 3000 series, laboratorio de Química Analítica, Montevideo.

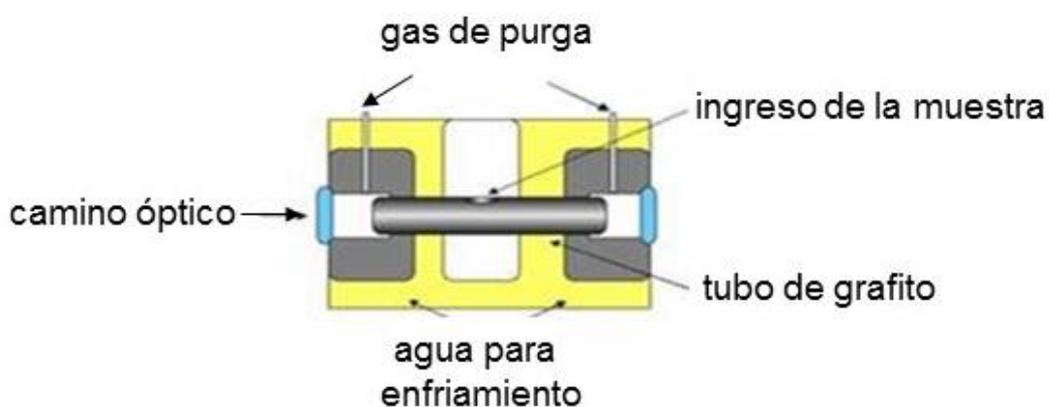


Figura 3.5.4.4.1. Esquema del cilindro de grafito que lleva el equipo Thermo Scientific iCE 3000 series

Este tubo es intercambiable, ya que tiene una vida útil, y se ajusta a un par de contactos eléctricos ubicados en los extremos, los cuales se mantienen dentro de un módulo refrigerado de agua (Figura 3.5.4.4.1.). Dos corrientes de gas inerte circulan por el módulo, una corriente interna, fluye entre los tubos externos del tubo y sale por el orificio central del tubo, su función es eliminar el aire y desalojar vapores generados por la matriz de la muestra en las dos primeras etapas de calentamiento. La corriente de gas externa evita el ingreso de aire desde el exterior, permitiendo que en el interior del tubo se produzca la atomización de la muestra.

El tubo de grafito ELC® tiene un revestimiento pirolítico hasta 10 veces más grueso que el revestimiento estándar, esto le confiere un rendimiento más estable y una vida útil más larga que los tubos comunes, siendo recomendados por el fabricante para análisis de alta intensidad.

Procedimiento

Se preparó la curva de calibración a partir del estándar de As (V), de 1000 mgL⁻¹, en el rango de 0 a 20 µg L⁻¹, se utilizan tubos de grafito ELC® (Thermo Scientific™ Extended Lifetime Cuvettes y modificador de matriz: Paladio 500 mg L⁻¹).

El volumen de trabajo que utiliza el equipo es de 20 µL, se colocan las copas de muestras en el rotor que contienen 20 µL de muestra y 10 µL de modificador de matriz (Paladio). El programa de temperatura que se utilizó para la determinación de As en agua se detalla en la siguiente Tabla 3.5.4.4.

Tabla 3.5.4.4 Programa de temperatura utilizado para la determinación de As por horno de grafito en el instrumento Thermo Scientific iCE 3000.

Etapa N°	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Rampa (°C s ⁻¹)	Flujo de gas (Lmin ⁻¹)	Tipo de gas
1	100	30,0	10	0,2	Ar
2	120	30,0	10	0,2	Ar
3	1200	20,0	150	0,2	Ar
4	2600	3,0	0	0,0	Ar
5	2700	3,0	0	0,2	Ar

Para cada una de las adiciones estándares y las muestras se realizan 3 inyecciones, y para cada muestra se obtiene la desviación estándar relativa (RSD) correspondiente. Los resultados completos se muestran en ANEXOS.

La señal analítica que se obtiene es el área integrada de la señal de absorbancia a 193,7 nm utilizando corrección de fondo Zeeman.

Esta metodología validada por la unidad de análisis de aguas de Facultad de Química, tiene un rango lineal entre 1,7 y 20 µg L⁻¹, el LD es de 0,5 µg L⁻¹ y el LC es de 1,7 µg L⁻¹.

3.5.5 Modelación Hidroquímica

Para caracterizar el agua subterránea desde el punto de vista químico existen una serie de parámetros a considerar como ser fisicoquímicos, químicos inorgánicos, orgánicos, microbiológicos y otros.

Es de resaltar que el trabajo de esta Tesis involucra determinados parámetros fisicoquímicos y químicos inorgánicos, tomando como referencia lo sugerido en la Norma UNIT 833:2008 (Requisitos técnicos para agua potable). Una vez que se determinaron analíticamente en campo y/o en laboratorio los parámetros, se procedió a estudiar los resultados.

Para ello, el análisis y estudio de los resultados analíticos se utilizó el software EasyChem 5.0, diseñado por el Grupo de Hidrología Subterránea, Departamento de Ingeniería del Terreno de la Universidad Pontificia de Catalunya. Se calcularon los balances químicos en análisis de agua y su representación gráfica (Schöeller, Piper Hill Langelier, y Diagrama de salinidad). Previamente, se verificó el error analítico mediante un balance iónico.

Diagrama de Schöeller Berkaloff

Es un diagrama que facilita la visualización y la evaluación del tipo de agua según los contenidos de iones mayoritarios. La gráfica se realiza sobre ejes logarítmicos de las concentraciones iónicas, lo que permite mostrar en un único gráfico, de forma simultánea, análisis en un rango de concentración amplio (Moreno Merino *et al.*, 2021).

Diagramas de Piper – Hill – Langelier

Son diagramas del tipo triangulares que se utilizan para representar la proporción de componentes mayoritarios que posee un agua. Estos componentes son los iones sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruro, sulfato y bicarbonato.

La utilidad del diagrama de Piper en el campo de la geoquímica y de la hidroquímica no se limita a la clasificación, agrupación e identificación de las aguas por su facies. Mediante este diagrama también se pueden estudiar procesos de mezcla y algunas reacciones químicas. En lugar de representar las concentraciones absolutas de aniones y cationes, se muestran sus proporciones relativas y con ello las facies hidroquímicas (Moreno Merino, L. *et al.*, 2021). Está constituido por dos triángulos equiláteros, donde se representa respectivamente la composición aniónica y catiónica del agua de que se trate, y un campo central romboidal donde se representa la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes.

Como aniones se suelen representar: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^- , NO_3^- y como cationes Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Mg^{++} .

Se calcula la proporción que poseen cada uno de esos iones respecto al total que se lo toma como 100%. La concentración de cada ion debe ser representada en términos de unidades equivalentes por litro, y se representa en un diagrama como el que se observa en la Figura 3.5.5.0., donde se presenta un ejemplo de una muestra de agua de pozo que posee un contenido de iones determinado de manera de poder ubicarla en los triángulos de contenido de cationes y de aniones.

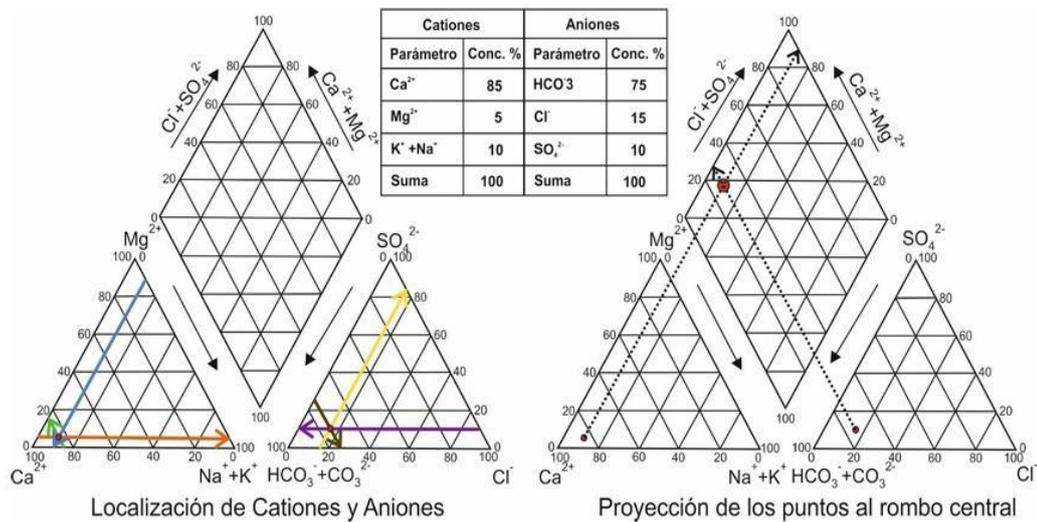


Figura 3.5.5.0 Ejemplo de un agua bajo la representación del Diagrama de Piper – Hill – Langelier. Imagen extraída de Moreno Merino *et al.*, 2021.

Una vez que se calculan las proporciones de los iones pertenecientes a una muestra de agua se ubica la muestra en el Diagrama de Piper y se puede conocer la característica que presenta esa agua según se observa en la Figura 3.5.5.1.

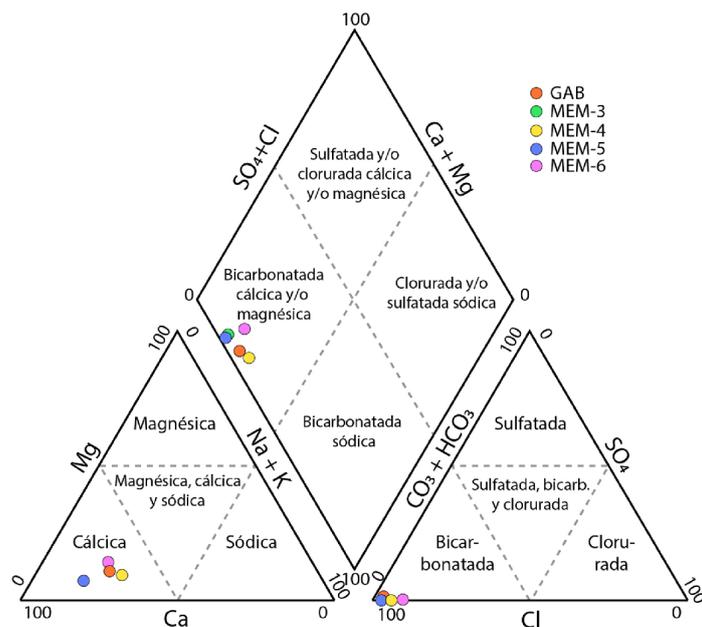


Figura 3.5.5.1 Representación de características del agua en el Diagrama de Piper respecto a sus iones mayoritarios para la clasificación del agua. Imagen extraída de Ulloa et al., 2021.

De este modo se podrá conocer las características respecto a los iones mayoritarios de las aguas muestreadas.

Por otro lado, antes de realizar una modelación de datos hidroquímicos se debe conocer si los resultados de los análisis de laboratorio son correctos o existe alguna sobre o subestimación de algún ion, y para ello se realiza un balance iónico.

Balance iónico:

Este balance (BI) permite conocer y verificar que la suma de equivalentes (eq) de aniones en la muestra de agua subterránea analizada es aproximadamente igual a la suma de equivalentes de cationes (Custodio y Llamas, 1983).

Generalmente se expresa en unidades de porcentaje y se puede determinar de la siguiente manera:

$$BI = (rc - ra) / (rc + ra) \times 200$$

Dónde: rc = Suma de cationes, en meqL⁻¹ y ra = Suma de aniones, en meqL⁻¹

Análisis de estadística multivariada

La estadística multivariante, refiere a los diferentes métodos que se utilizan para estudiar, analizar y examinar el efecto o el comportamiento del conjunto de más de una variable aleatoria.

Matriz de correlación

Se elabora la matriz de correlación común conocido como *correlaciones parciales* mediante el Software InfoStat® para estudiar la posible correlación entre las diversas variables estudiadas, la intensidad y la dirección entre dos o más variables, de manera de comprender cómo se relacionan entre sí distintos elementos. Muestra las variables en filas y columnas, el coeficiente de correlación de Pearson será quien defina el criterio de la correlación. Esta matriz corresponde a la matriz de correlaciones parciales de cada par de variables, ajustadas por el efecto de grupo (InfoStat Software Manual). Se consideraron para el estudio las siguientes variables: CE, ORP, pH,

Análisis de componentes principales (su sigla en inglés PCA).

Esta técnica tiene como objetivo simplificar o reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos cuantitativos, cuando se disponen de numerosas variables, procedentes de un conjunto de variables interrelacionadas, se sintetiza la información procedente del volumen importante de datos recogidos en la investigación, en un nuevo conjunto de variables no correlacionadas llamadas componentes principales. Estos componentes son combinaciones lineales de las variables originales y se ordenan de tal manera que el primer componente principal captura la mayor variabilidad en los datos, el segundo componente principal captura la siguiente mayor variabilidad y así sucesivamente. (Gonzalez, F. 2023). En definitiva, se trata de obtener un número menor de variables capaces de expresar la variabilidad en los datos.

Entonces, este método de análisis multivariante permite transformar un conjunto de variables originales correlacionadas entre sí (que serían nuestros parámetros químicos analizados en las aguas subterráneas), en un conjunto sintético de variables no correlacionadas denominados componentes principales (CP). Las nuevas variables (CP) son combinaciones linealmente independientes de las variables originales, ordenadas de acuerdo a la

representación de dispersión respecto a la nube total de información recogida en las muestras (Infostat 2017).

Para realizar el PCA se utilizaron como variables independientes: Alcalinidad, Dureza, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺.

3.6 Evaluación de la calidad del agua para consumo humano

El índice de calidad de agua (ICA) es una herramienta que permite identificar la calidad de agua de un cuerpo superficial o subterráneo en un tiempo determinado. En general, el ICA incorpora datos de múltiples parámetros físicos, químicos y biológicos, en una ecuación matemática, mediante la cual se evalúa el estado de un cuerpo de agua. (Yogendra & Puttaiah, 2008).

Esta herramienta surge como una alternativa para la evaluación de los cuerpos hídricos permitiendo que los procesos de formulación de políticas públicas y seguimientos de los impactos sean más eficaces (Torres, Cruz & Patiño, 2009).

Para estudiar mediante un primer acercamiento, orientativo sobre la afectación a la salud humana por consumo frecuente de este tipo de aguas subterráneas, que son consumidas por la población sin previo tratamiento, es que se evaluó la calidad de la misma comparando los resultados obtenidos con los establecidos en la Norma UNIT 833:2008 y se aplicó el índice de calidad sugerido por Kumar (Kumar *et al.*, 2019) en las muestras analizadas.

Se interpretaron todos los datos obtenidos en campo y los resultados de laboratorio para evaluar la aptitud del agua para consumo humano.

Una de las características más importantes es determinar los componentes disueltos o en otras formas del agua subterránea, ya que la presencia y las concentraciones de determinados compuestos hace que el agua subterránea se diferencie de otras. Además, sus evoluciones en cuanto a la calidad pueden estar afectadas por procesos y factores intrínsecos o extrínsecos al acuífero.

El agua subterránea tiende a aumentar las concentraciones de sustancias disueltas a medida que se infiltra y aumenta su recorrido en los distintos acuíferos (Collazo, M., *et al*, 2012). Se pueden resaltar como factores importantes el clima, pH, temperatura, etc., además de la contaminación causada por el hombre, teniendo en cuenta que las zonas de estudio en su mayoría corresponden a productores rurales que utilizan productos químicos.

Para evaluar de manera cuantitativa la calidad del agua para consumo humano se desarrolló un Índice para la evaluación de la calidad del agua para consumo humano (ICA).

Para la construcción del ICA se tomó como referencia el índice mencionado por Kumar y colaboradores (2019). Se consideraron los parámetros analizados en esta Tesis y se modificó el criterio del peso asignado para ellos. Los pasos realizados se describen a continuación:

- 1- Se definió incluir los siguientes parámetros analizados de las aguas subterráneas: CE, Dureza, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², HCO₃, Na⁺, Ca²⁺ y As.
- 2- Se asignó pesos relativos a cada uno de los parámetros.
- 3- Se realizó la construcción del ICA según las siguientes ecuaciones:

$$Wi = wi / \sum_{i=1}^n wi \quad (1)$$

Donde **Wi** es el peso unitario del parámetro, este peso se consideró según el nivel de peligro que se define en Ravikumar *et al.* (2013) considerando que los pesos más altos de 4 y 5 se asignaron a los parámetros que tienen los principales efectos sobre la calidad del agua en esta zona de estudios según Alvareda *et al.* (2019) y su importancia en la calidad (a saber, NO₃⁻, SO₄⁻² y As), un peso de 3 para CE, Cl⁻, F⁻ y Ca²⁺ y un mínimo de 2 se asignó a los parámetros que se consideran no dañinos (Na⁺). **n** es el número de parámetros considerados para realizar el índice.

Luego se calcula: $qi = (Ci/Si) \times 100 \quad (2)$

Donde Ci es la concentración de cada parámetro en cada muestra de agua analizada. Si es el límite recomendado por la Norma UNIT 833:2008 para consumo humano.

$$Sli = Wi \times qi \quad (3)$$

$$ICA = \sum Sli \quad (4)$$

Los tipos de calidad de aguas se definieron tomando como referencia lo descrito por Kumar y colaboradores (2019), como: excelente, buena, pobre y muy pobre; estas categorías van a estar determinadas de acuerdo a los valores obtenidos cuando se aplique la ecuación.

3.7 Validación de Métodos Analíticos

La validación de un método es el proceso fundamental, para confirmar que un procedimiento analítico utilizado es adecuado para su uso previsto y generalmente, luego de que el método ha sido desarrollado y optimizado se realiza la validación del mismo. Dicha validación y/o verificación de los métodos para una determinada aplicación y en condiciones particulares del laboratorio, permite un conocimiento de las características de funcionamiento del método, proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el mismo y en los resultados que se obtienen, e incorpora lo necesario para establecer la trazabilidad metrológica de los resultados. (SERNAPESCA, 2018, Eurachem, 2014)

Existen diferentes guías que describen las etapas de la validación y que se pueden utilizar para el diseño de una validación, estas guías pueden diferir en cuanto a la cantidad de parámetros a controlar.

La calidad de una metodología analítica puede medirse mediante parámetros denominados cifras de mérito, y se debe poder demostrar la calidad del trabajo mediante la verificación de resultados confiables que brinda el método analítico.

Para las validaciones realizadas en esta tesis se tomó como referencia la Guía Eurachem, (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014). Las metodologías que se validaron fueron las siguientes:

- Metodología para determinación de Arsénico en agua mediante espectroscopia de absorción atómica de llama con generación de hidruros y
- Metodología para determinación de Fluoruro y Sodio en agua mediante cromatografía iónica.

Las características de desempeño que se seleccionaron fueron:

- Rango lineal y de trabajo
- Límite de detección (LOD)
- Límite de cuantificación (LOQ)
- Precisión (repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad)
- Veracidad (recuperación)

Rango de trabajo

Se define al intervalo de trabajo como el intervalo de las concentraciones analíticas sobre las cuales el método va a ser aplicado, en el cual se asegura la linealidad con un nivel adecuado

de precisión y exactitud. Los criterios de aceptación deben equilibrar el rigor científico con las limitaciones prácticas (Skoog, D., et al 2008).

Linealidad

La linealidad, define la capacidad de un método para obtener respuestas analíticas directamente proporcionales a la concentración del analito en un rango de concentraciones definido (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LD o LOD) del analito, refiere al nivel en el cual la detección del analito se vuelve problemática, lo que refiere al mínimo nivel que debe tener la sustancia estudiada para ser detectada con certeza razonable, cuya señal puede distinguirse del ruido. Una de las formas de determinarlo consiste en definir la mínima señal detectable (S_m) en base a la relación señal/ruido $S/N = k$.

De esta forma se considera que el LD se corresponde con la concentración del analito que presenta una relación señal- ruido mayor o igual a 3, el ruido se estima como la desviación de la señal del blanco (σ). (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

El límite de cuantificación (LQ o LOQ) del analito, refiere al nivel mínimo del analito que puede ser determinado con desempeño aceptable, bajo las condiciones de operación establecidas. (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

“Es una característica de desempeño que señala la habilidad de un proceso de medición química, para cuantificar adecuadamente” (Inczédy, J. *et al.*, 1998).

En la práctica se calcula como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida (σ) a niveles bajos multiplicado por un factor k_Q , el valor asignado por defecto a $k_Q = 10$, (según IUPAC, Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

Entre el LD y el LC podemos afirmar que el analito está presente, pero no podemos afirmar su concentración, por encima del LC se puede informar un valor de concentración, por lo tanto, el LC también depende de la precisión (relación señal/ ruido).

El LC se corresponde con la concentración del analito para el cual se observa una relación señal- ruido mayor o igual a 10. Para calcular el límite de detección se sugiere realizar la determinación sobre 10 blancos de muestra independientes medidos una vez cada uno, esto solo es útil cuando la medida del blanco da una desviación estándar diferente de cero (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

Se calculó la desviación estándar para cada límite:

$$LD = \frac{3\sigma b}{m} \quad \text{y} \quad LC = \frac{10 \sigma b}{m}$$

Donde σ_b es la desviación estándar de la respuesta del blanco y m es la pendiente de la curva de calibración para la linealidad.

Precisión

La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre los resultados del ensayo individual cuando el método se aplica repetidamente a varias alícuotas de una muestra, generalmente se expresa como la desviación estándar o coeficiente de variación de una serie de mediciones. Las dos medidas de precisión que se pueden obtener son la “repetibilidad de medición” y “reproducibilidad de medición”. (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

La repetibilidad es una medida de variabilidad en los resultados que se lleva a cabo por un solo analista, usando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

La reproducibilidad es la medida de la variabilidad en los resultados en diferentes laboratorios.

Para calcular la precisión se realizan medidas repetidas de muestras que pueden ser material de referencia (MR), o blancos de muestras adicionando concentraciones conocidas (estándares) diferentes concentraciones, (según la guía Eurachem, son 10 medidas), y se calcula la desviación estándar en las condiciones especificadas. (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

En ambos casos se trabajó con 10 blancos (agua MQ) y 8 soluciones de estándar en 3 concentraciones (0,8 - 4,0 - 10,0) mgL^{-1} en agua MQ, dentro del intervalo de trabajo. Para los blancos se determinó el promedio y la desviación estándar. Para las 3 concentraciones elegidas se determinó luego el porcentaje de recuperación, promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa.

Veracidad

Es una expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados (producidos con el método) a un valor de referencia. La evaluación práctica de la veracidad se expresa cuantitativamente en términos de “sesgo” comparando la media de los resultados medidos con un valor de referencia adecuado; para ello se puede realizar análisis de materiales de referencia, o experimentos de recuperación utilizando muestras adicionadas (Magnusson y Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

También podemos tener en cuenta la definición aportada por el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), como la “proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia” (VIM 2.14, 2012).

Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación es la proporción de cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a la misma. Los porcentajes de recuperación obtenidos deben estar comprendidos entre un intervalo que asegure ausencia de sesgo y contaminación; este rango se estimó mediante una prueba estadística. Esta prueba es una herramienta para establecer un rango aceptable de recuperaciones (el valor medio es 100%) teniendo en cuenta el número de muestras y la precisión en estas condiciones experimentales (Magnusson, & Örnemark, Eurachem Guide, 2014).

La fracción del analito adicionada a una muestra de prueba (fortificada o adicionada), antes del análisis que se determina efectivamente por el método se calcula según Magnusson, & Örnemark (2014) como:

$$\text{Recuperación (\%)} = (\text{Valor obtenido} / \text{Valor de referencia}) * 100$$

Generalmente cuando se trabaja con analitos en concentraciones a niveles de trazas, la recuperación se espera se sitúe entre 80 y 120%.

3.7.1 Procedimiento analítico para la validación de As en LAS

Instrumento

Absorción Atómica de Llama con módulo para la generación de hidruros PINAACLE 900F, FIAS 100 de PERKIN ELMER®. Software Syngistix versión 1 del 2014, para Espectroscopia de Absorción Atómica de llama para acoplar a módulo FIAS 100 (Disponible en <https://www.perkinelmer.com/es/product/syngistix-for-aa-standard-sw-assembly-n1010302>).



Figura 3.7.1.0. Equipo Perkin Elmer PinAAcle 900 F Flame AAS, LAS, Salto.

El módulo FIAS 100 cuenta con un separador líquido-gas.

Lámpara para Arsénico del tipo System 2 Electrodeless Discharge Lamps (EDLs) code N3050605 PERKIN ELMER.

Balanza Analítica Entris 224i-1s Sartorius® 0.001 g.

El espectrómetro PINAACLE 900F, FIAS 100 de PERKIN ELMER®, fue operado a 193,7 nm, equipado con un quemador de 10 cm (llama de aire-acetileno) y una celda de absorción de cuarzo en forma de T (FIAS Cell Perkin Elmer ítem nº 84702320). La anchura de la rendija fue de 0,7 nm.

Se comprobó la sensibilidad, se realizó mediante un análisis de una solución de referencia ($45 \mu\text{gL}^{-1}$) simple que contiene esta concentración de analito, utilizando las condiciones recomendadas, debe producir una absorbancia de aproximadamente 0,200 (recomendación fabricante).

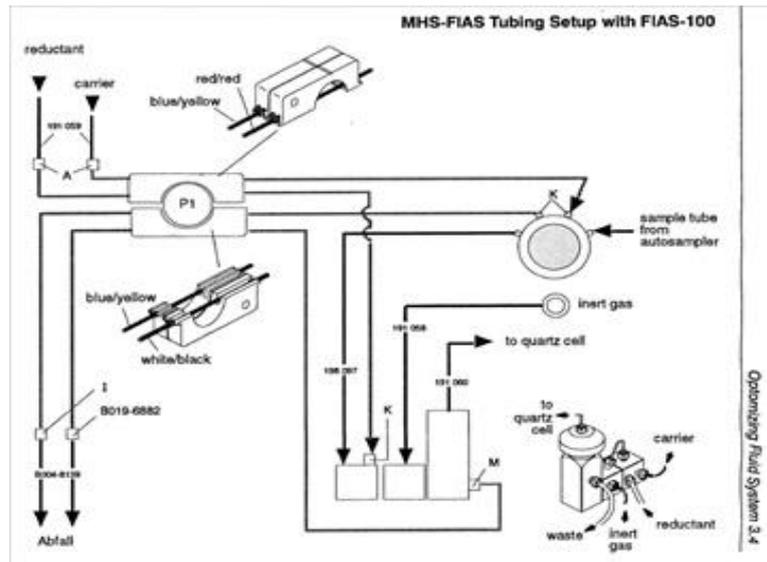


Figura 3.7.1.1. Sistema de tubos y bomba MHS- FIAS estandar

Luego de encontrar las condiciones operativas óptimas para el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900 F Flame AAS y del Módulo FIAS 100, se procedió a la validación de la metodología analítica.

En esta etapa se determinaron las características de desempeño seleccionados y según las Guías EURACHEM (Magnusson B. and Ornemark U, 2014).

En la Tabla 4.5.1.2, se muestran las características de desempeño seleccionadas para la Validación de As en agua mediante ETAAS: rango de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección, precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y veracidad (porcentaje de recuperación), y los resultados.

Las condiciones operativas óptimas para el equipo Perkin Elmer PinAAcle 900F Flame AAS y del Módulo FIAS 100, se presentan en la siguiente Tabla 3.7.1.2 y fueron las sugeridas por el proveedor Perkin Elmer.

Espectrómetro PinAAcle 900F	
Acetileno (Lmin ⁻¹)	3,3
Aire (Lmin ⁻¹)	10,0
FIAS 100	
Flujo de argón (mLmin ⁻¹)	50
Presión de entrada de argón (kPa)	entre 320-450
Flujo de bomba peristáltica (mLmin ⁻¹)	1.4
Velocidad de bomba peristáltica (rpm)	120

Tabla 3.7.1.0. Condiciones operativas del espectrómetro de absorción atómica de llama PinA Acle 900F y el módulo FIAS 100 para la determinación de arsénico en agua.

Reactivos y materiales

El material de vidrio fue previamente preparado del siguiente modo: se dejó sumergido por 24 horas en HNO₃ 10%v/v. Luego se enjuaga con agua destilada y por último con agua ultrapura. El agua ultrapura fue del tipo ASTM Tipo I, 18.2 MΩcm de resistividad y se obtuvo mediante un purificador Arium mini de Sartorius®.

Tubos Falcon de 50 mL.

Micropipeta Socorex® 825 autoclavable de 100-1000 µL

Micropipeta Socorex® 835 autoclavable de 1-10 mL

Los reactivos fueron de calidad analítica:

- Sodio hidróxido en lentejas, p.a. EMSURE® ISO Ord. No. 1064981000, Marca Merck.
- Arsénico, solución patrón para absorción atómica trazable a SRM de NIST H₃AsO₄ en HNO₃ 0,5 mol/l, 1000 mgL⁻¹ As Certipur® Ord. No. 1197730100. Marca: Merck.
- Borohidruro de sodio, (tetrahidroborato) para Ord. No. 1063710100 Marca: Merck
- Ácido clorhídrico fumante 37% p.a. EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur Ord. No. 1003171000 Marca Merck.
- L (+)-Ácido ascórbico p.a. EMSURE® Ph Eur ACS, ISO, Reag. 1004680100 Marca Merck.

- Acetileno puro para análisis marca Air Liquide
- Argón puro para análisis marca Air Liquide

La solución carrier de HCl 10%, se preparó diluyendo volúmenes apropiados del ácido concentrado (37,8%; J T Baker) en agua ultrapura.

La solución del agente reductor fue Borohidruro de sodio al 0,2% y se preparó disolviendo 0,5 g de NaOH en 500 mL de agua ultrapura. Luego se le agrega 2 g de borohidruro de sodio y se deja disolver con agitación magnética. Luego se enrasa a 1000 mL. Esta solución se la preparó teniendo en cuenta que su duración es de 24 horas.

Procedimiento analítico

Se le realizó corrección de fondo y la lámpara EDL se dejó entre 30-40 minutos de calentamiento para estabilizarse previo al encendido de la llama.

Una vez que se enciende la llama se deja estabilizar 5 minutos antes de comenzar la medición de las muestras. Volumen de inyección 500 μ L

Una alícuota de las disoluciones patrón de arsénico se diluyó con agua ultrapura para obtener las concentraciones apropiadas para la curva de calibración y demás soluciones para precisión.

Las concentraciones para la curva de calibración se realizan a partir de una solución patrón de As de 1000 mgL^{-1} , se realizan los cálculos para preparar cinco diluciones de estándar desde 1,0 a 10,0 μgL^{-1} .

El volumen final fue de 20 mL para la preparación de soluciones estándares y muestras de agua y se prepararon de la siguiente manera:

Se mezclan 2 mL de HCl concentrado, 2 mL de Reductor (Borohidruro de sodio al 0.2%) + 2 mL de muestra y/o estándar, se dejan 40 minutos para que se produzca la reducción de todo el As presente en la muestra y luego se lleva a un volumen final de 20 mL con agua ultra pura.

Todas las muestras fueron medidas por triplicado.

Luego se continuó con el análisis para la determinación de cada una de las siguientes características de desempeño según Guías EURACHEM (Magnusson B. and Ornemark U, 2014) mencionadas en 3.6.

CAPÍTULO IV – Resultados y Discusión

En este Capítulo se reúnen los productos obtenidos de las actividades desarrolladas en función de los objetivos planteados.

En primer lugar se presenta el relevamiento bibliográfico realizado sobre los riesgos de exposición al As a través del agua, y posteriormente los resultados obtenidos de las determinaciones analíticas de las muestras de aguas de aniones, cationes y de As. Se realiza luego, la evaluación de todos los datos obtenidos y de las encuestas realizadas a la población usuaria de las aguas de pozo y se cotejan los resultados con aquellos presentados como antecedentes por otros autores. Asimismo, se presentan los resultados de las validaciones realizadas en el LAS.

Con respecto al orden de los resultados de las validaciones, cabe aclarar que la validación de As, fue lo último que se realizó por los inconvenientes que surgieron y que fueron aclarados en el ítem 3.5.4.1. Finalmente, se presenta una evaluación de la calidad del agua para consumo humano y se toma en cuenta cuales serían los posibles riesgos a la salud en función de las concentraciones de As obtenidas en función de todos los antecedentes bibliográficos relevados.

4.1 Relevamiento bibliográfico de aspectos toxicológicos del As

4.1.1 Características generales del arsénico. Historia

El arsénico (As) es un elemento natural de la corteza terrestre, ampliamente distribuido en todo el medio ambiente, está presente en el aire, el agua y la tierra. En la tabla periódica lo encontramos formando parte del grupo 15 (ASTDR, 2005).

Raramente se presenta de forma sólida, aunque pertenece al grupo de los semimetales, ya que muestra propiedades metálicas y no metálicas, presenta tres estados alotrópicos, gris metálico, amarillo y negro.

El arsénico gris metálico (forma α) es la forma estable en condiciones normales, tiene estructura romboédrica y es un buen conductor del calor, pero pobre conductor eléctrico. Es una sustancia deleznable que pierde el lustre metálico cuando se expone al aire.

El arsénico amarillo (forma γ) se obtiene cuando el vapor de arsénico se enfría rápidamente. Se trata de un compuesto extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico, presentando fosforescencia a temperatura ambiente.

Una tercera forma alotrópica, es el arsénico negro (forma β) que presenta una estructura hexagonal y tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas anteriormente descritas. Se obtiene en la descomposición térmica de la arsina, o bien enfriando lentamente el vapor de arsénico.

Todas las formas alotrópicas, excepto el arsénico gris, carecen de lustre metálico y tienen muy baja conductividad eléctrica, por lo que el elemento se comportará como metal o no metal en función, básicamente, de su estado de agregación (PRTR, 2009).

En la edad media su uso estaba ampliamente difundido y comenzaron a describir sus propiedades tóxicas. En el año 1250, Alberto Magnus, realizó las primeras descripciones de la reducción del mineral oropimente, sulfuro de arsénico a arsénico, lo cual implicaba calentar el óxido de arsénico con jabón, preparado que suscitó el interés de los alquimistas para buscar la piedra filosofal.

Su uso se popularizó a partir de 1786, respaldado por los informes de Fowler, quien lo recomendaba como reconstituyente y antianémico en dosis bajas. En combinación con el hierro, adquirieron prestigio los derivados alifáticos del arsénico pentavalente, como el ácido cacodílico, cuya solución al 1% era conocida como el licor de Fowler. Su efecto se debía a la inhibición de las deaminasas de las bacterias intestinales, también se empleó sin ninguna base científica para tratar anemias perniciosas.

En 1900, Ehrlich experimentó con compuestos arsenicales orgánicos para tratar la sífilis, logrando desarrollar el salvarsán (As(III)) y, posteriormente, el neosalvarsán, el mapharsen y las arsenaminas, que fueron los primeros medicamentos eficaces contra esta enfermedad, aunque posteriormente fueron desplazados por la penicilina.

Hasta la década de 1950, el arsénico oral se utilizó para tratar diversas afecciones, como neuralgias, corea, psoriasis, otras dermatosis e incluso el asma. También se consideró su uso en dosis bajas para el tratamiento de anemias y leucemias.

Además, el arsénico fue empleado como afrodisíaco, mientras que el oropimente se utilizó como base para depilatorios y cremas de belleza.

Algunos compuestos orgánicos de As se han usado en la agricultura, específicamente el ácido cacodílico, el arsenato de metilo bisódico (DSMA) y el arsenato de metilo monosódico (MSMA) (ATSDR, 2022).

En la actualidad el As es un elemento reconocido como tóxico para la salud humana que se encuentra ubicado en el primer lugar de la lista de sustancias peligrosas elaborada por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, ATSDR (2022) y es reconocido como sustancia cancerígena para seres humanos por la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC, 2022).

4.1.2 Usos del arsénico

El As ha sido utilizado a lo largo de los años en grandes cantidades y sin demasiado control, en industrias, minería, imprenta, medicina, herbicidas, raticidas, y muchas más actividades. (Bundschuh *et al.*, 2008). Es por ese motivo que ha constituido un importante riesgo laboral, hoy bastante disminuido gracias a la sustitución del metaloide y a las medidas de higiene adecuadas (Domínguez, M. 200).

Algunos de estos procesos se describen a continuación

- Minería y la fundición de metales, el principal mineral del As es el FeAsS (arsenopirita), además de ser utilizado como metaloide, suele encontrarse de forma natural en la superficie de las rocas combinado con azufre o con otros metales.
- La quema de combustibles fósiles como carbón (en algunos países es muy importante esta contribución ya que queman para cocinar o para calefacciones con niveles apreciables de As por lo que las personas están expuestas a inhalar As) y petróleo o el uso en biosidas insecticidas o raticidas (al día de hoy prohibidos)
- En conservantes de la madera. Se conoce como CCA a un grupo de plaguicidas que contienen óxidos de cromo, cobre y arsénico; la sigla CCA corresponde a la inicial de los elementos químicos de los óxidos que lo componen: Cromo, Cobre y Arsénico. Estos plaguicidas protegen la madera contra las termitas, hongos y otras plagas que pueden degradar o amenazar la integridad de productos de madera.
- También algunos semiconductores contienen arsénico.

En la Figura 4.1.2.1, se pueden observar los ciclos generales del As en diferentes compartimentos ambientales, por donde van transportándose las diversas formas del As, ya que es un elemento de muy alta movilidad y capacidad de transformación. La presencia del As en el ambiente, puede deberse a una combinación de procesos que incluyen procesos naturales tales como meteorización, actividades biológicas, emisiones volcánicas, o a

procesos de origen antropogénico, que pueden ser actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, y uso como aditivos de piensos. En ambos procesos, el As se disuelve en el agua llegando a ríos, océanos de manera natural, o por acción del hombre, donde ingresa a los ciclos vitales de los organismos vivos y de ahí va a la atmósfera. Estos ciclos involucran diversas especies químicas como As (III, V), MMA (III, V) y DMA (III, V), así como reacciones químicas y/o biológicas que resultan en la reducción, oxidación y metilación del As (Figura 4.1.2.1). El transporte de las especies de As entre el suelo, el agua, las plantas, los animales, el aire y el sedimento debe considerarse para comprender el impacto del As en el medio ambiente.

Uno de los impactos derivados de la extracción humana de As de suelos y minas para fines antropogénicos crea una rotura del ciclo natural de este, a la vez que una nueva incorporación al ciclo en grandes cantidades.

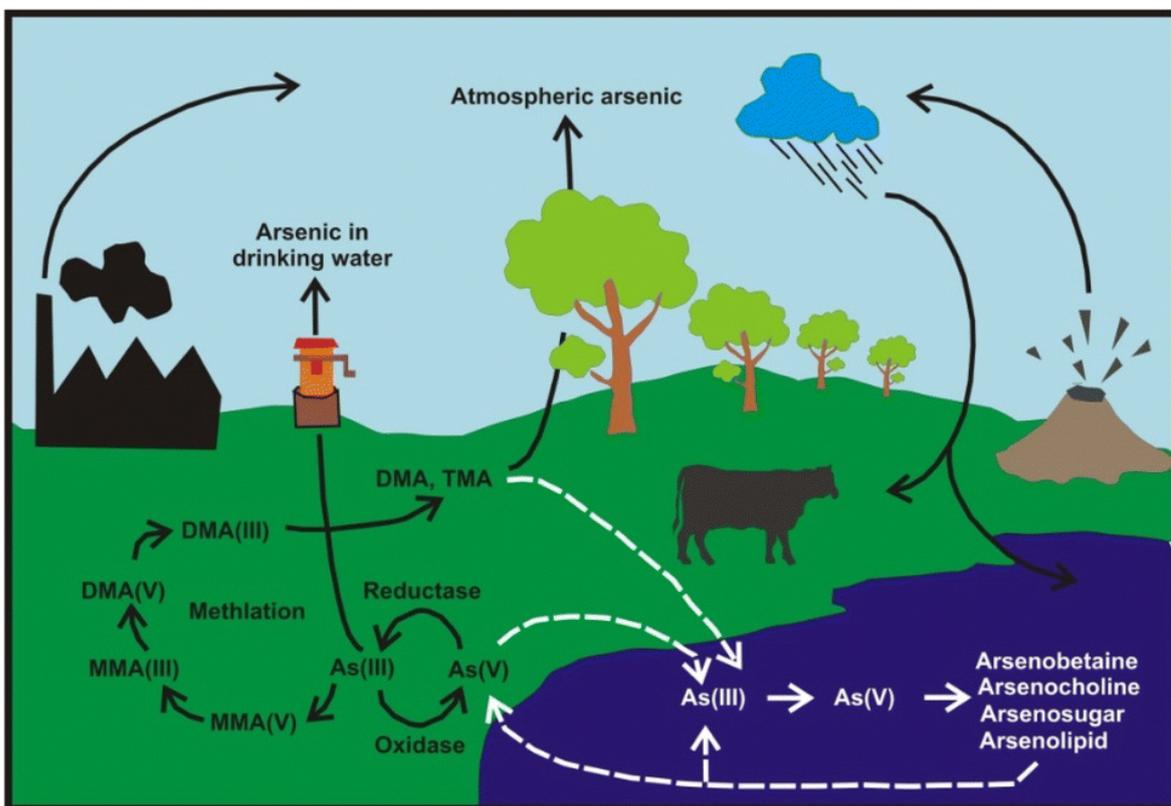


Figura 4.1.2.1 Esquema de movilidad de las especies de arsénico en el ambiente. Imagen extraída de Patel *et al.*, 2023.

Según sus propiedades químicas puede unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por acción de microorganismos. De allí proviene su particular disposición a estar presente en muchos espacios ambientales, incluida la atmósfera. Es capaz de formar también, compuestos orgánicos al combinarse con carbono o hidrógeno, compuestos inorgánicos al combinarse con oxígeno, cloro o azufre, y se oxida fácilmente en contacto con el aire húmedo y produce trióxidos (As_2O_3) (Klaassen CD & Watkins JB, 2010).

La mayoría de los compuestos inorgánicos y orgánicos de arsénico son polvos de color blanco que no se evaporan. No tienen olor y la mayoría no tiene ningún sabor especial. Por esta razón, generalmente no se puede detectar fácilmente, si están presentes en los alimentos, el agua o el aire. (ATSDR, 2022).

4.1.3 Especies de arsénico

El As puede estar presente en distintos estados de oxidación, formando parte de cerca de 200 diferentes minerales, incluyendo arsénico elemental, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos. El mineral más abundante es la arsenopirita (FeAsS), que con frecuencia aloja oro.

Los estados de oxidación como semimetálico, As (0), o en forma de iones como arseniato (As^{5+}), arsenito (As^{+3}), y arsina (As^{-3}), por eso funciona como metal como por ejemplo en el sulfuro de arsénico y como metaloide o semimetal en los arseniuros como por ejemplo el de hierro (As_2Fe) o arsenopirita. (Oremland y Stolz, 2003; Camada, M 2010, *Bowell et al.*, 2014).

Las especies químicas más importantes de As, son:

- Arseniato u otras formas inorgánicas de As (V),
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As (III)

Entre las especies metiladas encontramos a:

- Especies metiladas de As (V): como el ácido dimetilarsínico (DMA(V), el monometillarsonato (MMA (V)) y otras formas orgánicas de As (V).
- Formas metiladas de As(III): como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As (III)
- Óxido de trimetilarsina (TMAO)
- Arsenobetaina (AsB)
- Arsenocolina (AC)
- Cation tetrametilarsonio (TMA+)

- Arsenoazúcares
- Arsenolípidos, entre otros (Litter, *et al.* 2010).

Las especies orgánicas están ampliamente distribuidas en la atmósfera, sistemas acuáticos, suelos, sedimentos y tejidos biológicos. (Bundschuh, J., *et al.* 2008. Litter, M. 2018. Alarcón, M. *et al.*, 2013). Como se muestra en la Figura 4.1.2.1, las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacterias, algas). Las reacciones de metilación mediadas biológicamente, que ocurren en organismos terrestres y marinos convierten el arsenito y arseniato inorgánico en compuestos metilados de toxicidad moderada, tales como: ácido monometilarsónico [MMA(V)], ácidodimetilarsínico [DMA(V)], óxido de trimetilarsina (TMAO) y el ion tetrametilarsonio (TMA⁺). Estos compuestos son precursores de formas orgánicas más complejas, los arsenolípidos, como la arsenobetaína (AsB) y la arsenocolina (AC).

Además, un número elevado de alquil- y arilderivados eran sintetizados para uso comercial como biocidas en agricultura. Por ejemplo, el DMA fue utilizado como herbicida y como preservante de madera (Litter, M. 2018).

4.1.4 Ocurrencia y Movilidad del Arsénico en el ambiente.

El As es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales como meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas, y procesos antropogénicos relacionadas a la actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, y uso como aditivos de piensos (Lillo, 2003).

En la Figura 4.1.4.0 se pueden observar los procesos de volatilización, precipitación y especiación que sufren las especies de As en el medioambiente, la ocurrencia y movilidad del As en el ambiente es variable y depende de varios factores, por ejemplo, el clima, la geología, las actividades humanas y la gestión de los recursos hídricos (Bissen & Frimmel, 2003). Su presencia en el ambiente causa preocupación sobre la salud pública ya que ello obliga a establecer medidas de control y de prevención, al ser un elemento móvil, se esparce por viento y por las aguas de escorrentía y en su desplazamiento por el suelo y por el agua, puede incorporarse en plantas y animales terrestres o acuáticos.

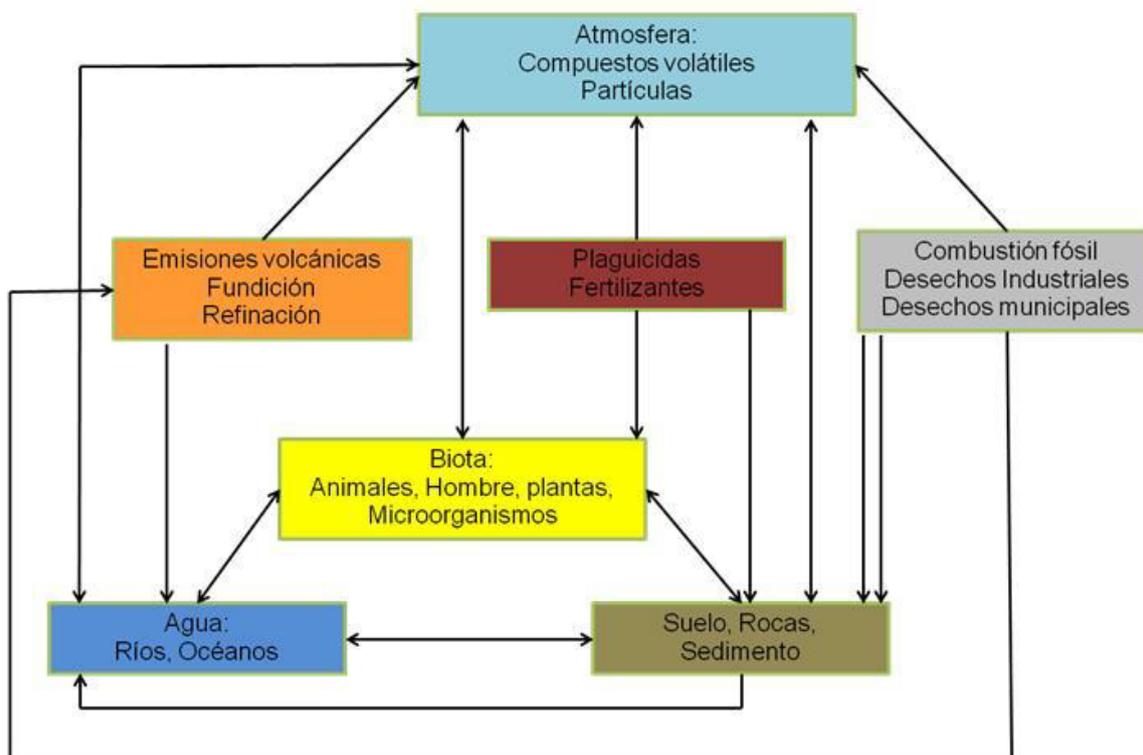


Figura 4.1.4.0 Ciclo del arsénico en el medio ambiente en el que el As sufre procesos de volatilización, de precipitación y de especiación.
(Figura extraída libro *Arsénico en Aguas*, 2013)

En un estudio llevado a cabo por Gongalsky y colaboradores (2004), estos autores observaron la bioacumulación de arsénico en escarabajos procedentes de regiones con altos niveles de este elemento. Por otra parte, los microorganismos contribuyen al destino y distribución de los contaminantes en sedimentos de aguas continentales y marinas, transformándolos en especies solubles e insolubles.

En la Figura 4.1.4.1, se observan las estructuras químicas de las especies de As orgánicas e inorgánicas medioambientales, que se han descrito en anteriormente en la Figura 4.1.4.0.

Inorganic arsenic	Organoarsenic species		
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{As}-\text{OH} \end{array}$ <p>Arsenous acid (Arsenite, As(III))</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Monomethylarsonic acid (MMA)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Dimethylarsinic acid (DMA)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Trimethylarsine oxide (TMAO)</p>
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Arsenic acid (Arsenate, As(V))</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Arsenocholine (AsC)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Arsenobetaine (AsB)</p>	

Figura 4.1.4.1. Estructura de los compuestos de arsénico identificados en muestras medioambientales. Figura extraída de (Torralba, M. 1996).

4.1.5 Abundancia y distribución de arsénico en las aguas

Las aguas superficiales y las subterráneas presentan diferencias notorias, ya que las primeras constituyen sistemas abiertos donde los factores ambientales varían continuamente, mientras que las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, sistemas semicerrados, donde las condiciones pueden variar, pero de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda reequilibrarse.

El arsénico está presente en el agua superficial, por la disolución natural de minerales de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica.

Las concentraciones de As en cuerpos de agua pueden variar desde concentraciones menores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, en aguas superficiales, hasta más de $400 \mu\text{g L}^{-1}$, en ríos y lagos afectados por aguas residuales geotermales e industriales.

En las fases acuosas, el arsénico forma precipitados insolubles con al menos los elementos Ca, S, Ba, Al, Fe, lo que elimina del agua a los arsenicales, que se depositan en los sedimentos; en ellos (como en el suelo), los arseniatos son rápidamente absorbidos por los hidróxidos de hierro o de aluminio, lo que reduce su capacidad y velocidad de percolación y su disponibilidad para los sistemas biológicos (Domínguez, M. 2018).

Además del origen natural del As, el agua puede contener este elemento debido a los afluentes y las escorrentías. Una cierta cantidad de arsénico se adherirá a partículas en el agua o al sedimento del fondo de lagos o ríos, mientras que otra porción será arrastrada por el agua.

La presencia de altos niveles de As en el agua sobre todo subterránea es un tema prioritario de preocupación ambiental, ya que limita el uso del recurso de agua potable e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura (Litter *et al.*, 2009).

Esta preocupación, junto con los efectos tóxicos en la salud humana y animal y las consecuentes repercusiones patológicas asociadas con su exposición, ha llevado a profundizar su estudio y desarrollar diversas metodologías analíticas capaces de estudiar al As en sus diferentes formas y concentraciones, incluso a niveles de traza. Se han identificado un gran número de áreas con aguas subterráneas que presentan contenidos de arsénico superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ en distintos lugares del planeta.

La exposición a altos niveles de As en su forma inorgánica presente de forma natural en aguas subterráneas en diversos países, han sido objeto de estudios, ya que utilizan estas aguas contaminadas para la preparación de alimentos, el riego de cultivos alimentarios y para procesos industriales. Este consumo de aguas con niveles elevados de As se ha asociado a diversos tipos de cánceres como de hígado, pulmones y piel, así como a diabetes (Basu *et al.*, 2014; WHO, 15 de febrero 2018).

En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es la pentavalente o arsenato, As (V) bajo condiciones de reducción, generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el arsénico trivalente o arsenito, As (III) (USEPA *et al.*, 2010). La concentración del arsénico en aguas naturales es muy variable y dependerá de las formas de arsénico en el suelo local, a su vez, los microbios, plantas y animales presentes en las aguas, pueden convertir los compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos y las condiciones que favorecen la oxidación química y biológica del arsénico inducen el cambio a especies pentavalentes y a la inversa. Las formas orgánicas de arsénico se encuentran en concentraciones menores que las especies inorgánicas, pudiendo aumentar su concentración como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacteria y algas), siendo las formas orgánicas dominantes: el ácido dimetilarsínico (DMAA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) y el ácido

monometilarsónico (MMAA, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), donde el arsénico está presente en ambos casos como As en estado de oxidación cinco (Alarcón, M., *et al* 2013).

En cuanto al agua subterránea, uno de los recursos naturales más preciados en el planeta, en las últimas décadas se ha visto un aumento masivo en su extracción no solo por el aumento de la población mundial y las actividades de desarrollo productivo, sino además por la disponibilidad de tecnologías de perforación y bombeo más eficientes y de bajo costo. (Barbier, E. 2019). En la mayoría de estos países, la fuente de agua potable es agua subterránea, contaminada de forma natural por formaciones geológicas ricas en As (WHO, 2001).

La presencia de As de origen natural en aguas subterráneas, no siempre presenta una relación directa entre el alto contenido de As en el agua y el alto contenido de As en los materiales que constituyen el acuífero, por tal motivo, se puede asegurar que no existe un modelo geológico/hidrogeológico común para todas las ocurrencias identificadas, encontrándose aguas con arsénico en situaciones muy variadas, tanto en condiciones reductoras como en condiciones oxidantes, o en acuíferos sobreexplotados, en zonas áridas como en zonas húmedas, o en acuíferos superficiales libres como en acuíferos profundos confinados. Esta variedad de situaciones viene definida por circunstancias y procesos que concurren en cada uno de los casos, o sea la presencia de arsénico en cada caso es la consecuencia de un ambiente geoquímico y condiciones hidrogeológicas específicos (Alarcón, M., *et al* 2013)

La calidad química del agua subterránea varía significativamente según el tipo de acuífero, la duración de la interacción roca-agua y los aportes de diversas fuentes naturales y no naturales. Los procesos geoquímicos durante y después de la recarga de los acuíferos pueden mejorar o causar un deterioro de la calidad del agua, las concentraciones de patógenos y algunos contaminantes químicos se reducen durante la recarga y el posterior transporte y residencia del acuífero (Maldiva, 2020).

La explotación de las aguas subterráneas puede introducir cambios importantes en las condiciones originales del acuífero. Se han informado variaciones temporales de las concentraciones de As en agua subterránea atribuidas a las variaciones en el régimen de explotación de los pozos (Bundschuh, 2008; Flora, 2015). Zonas con problemas de arsénico en relación a depósitos minerales y minería han sido reconocidas en numerosas partes del mundo, siendo los casos más sobresalientes los de Ghana, Grecia, Tailandia, Chile y EE. UU.

4.1.6 Especies químicas del As en aguas

En las aguas naturales, el arsénico se encuentra predominantemente en formas inorgánicas, tales como arsenito y arseniato (Bundschuh *et al.*, 2008; Pérez Carrera, y Litter, 2008; Litter *et al.*, 2009).

Los estados de oxidación que predominan son As (III) y As (V), y el grado de protonación de estas especies dependerá del pH del medio, así como el estado de oxidación dependerá del potencial del sistema donde se encuentren. Aunque tanto el As (V), como el As (III), son móviles en el medio, es precisamente el As (III), el estado más lábil y biotóxico (Litter *et al.*, 2010).

La Figura 4.1.6.0, representa un diagrama de Pourbaix, en el cual se traza un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso. Los límites de iones predominantes son representados por líneas.

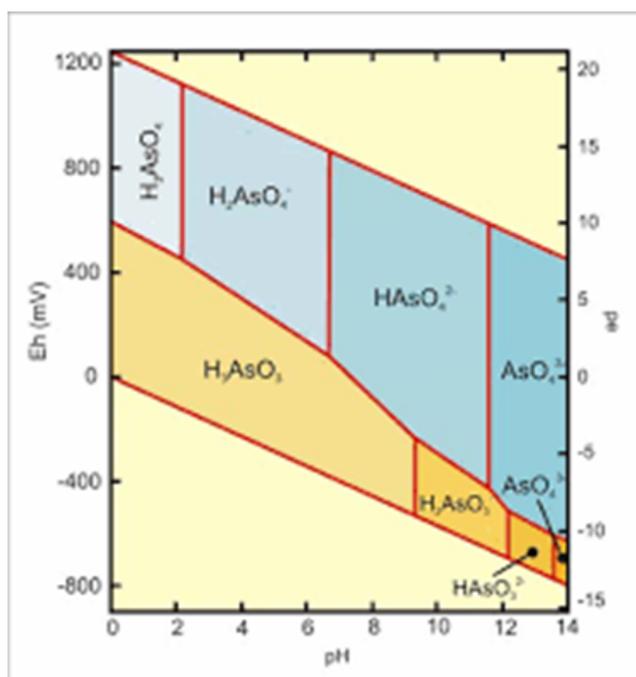


Figura 4.1.6.0 Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂- H₂O a 25°C y 1 bar de presión total. Imagen extraída de Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (Edits.). (2008). *IBEROARSEN. Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana*. Argentina: CYTED.

Entonces, puede observarse que el estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox,

Eh) y el pH. El arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre As(III), en general en aguas superficiales predomina el As(V) sobre el As(III) y en aguas subterráneas pueden encontrarse ambos (dependiendo de la E, el pH y la actividad biológica).

El As (V), se encuentra fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6,9), mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4^0 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} , como se observa el diagrama de predominio de especies de las figuras 4.1.6.1, la forma trivalente, As(III), se hidroliza como ácido arsenioso, H_3AsO_3 , y está presente como ácido libre o como una de las especies resultantes de su disociación. La forma pentavalente As(V) también se hidroliza como ácido arsénico, H_3AsO_4 , y aparece como ácido no disociado o como sus especies disociadas. Sin embargo, los dos ácidos muestran patrones completamente diferentes de disociación, tal como indica la Figura 4.1.6.1, que contiene la especiación de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As total. El ácido arsénico se disocia casi completamente a $\text{pH} > 4$, mientras que el ácido arsenioso muestra disociación sustancial solamente a $\text{pH} > 8$.

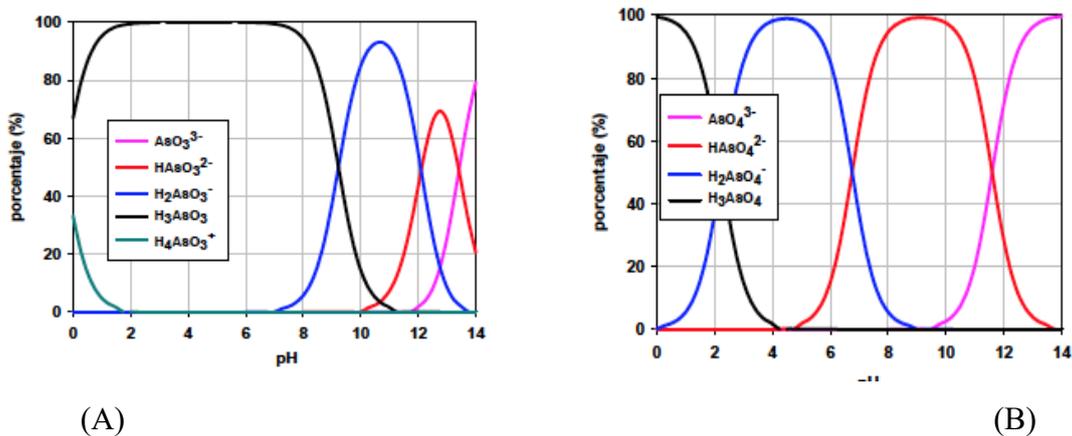


Figura 4.1.6.1 Diagrama de predominio de especies de arsénico.

A) Especies de As III vs pH. B) Especies de As V vs pH.

Concentración total de As: $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (calculado por MINEQL).

Imagen extraída de Litter, M., et al, (2010). Ocurrencia química del As en aguas

Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlan la especiación de arsénico y por tanto su movilidad. Por ejemplo, en presencia de concentraciones altas de azufre, predominan las especies acuosas de azufre y arsénico (Litter, M., *et al* 2010).

4.1.7. Distribución mundial de acuíferos con altos contenidos en arsénico

Se estima que casi 108 países están afectados por la contaminación de arsénico en las aguas subterráneas con concentraciones que superan el límite máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ recomendado, por la Organización Mundial de la Salud (Figura 4.1.7.0). Los que presentan mayores niveles son los países ubicados en el continente asiático (32), países en el continente europeo (31), en África (20), en América del Norte (11), en América del Sur (9) y, por último, en Australia (4). (Shajia, E., *et al*, 2021).

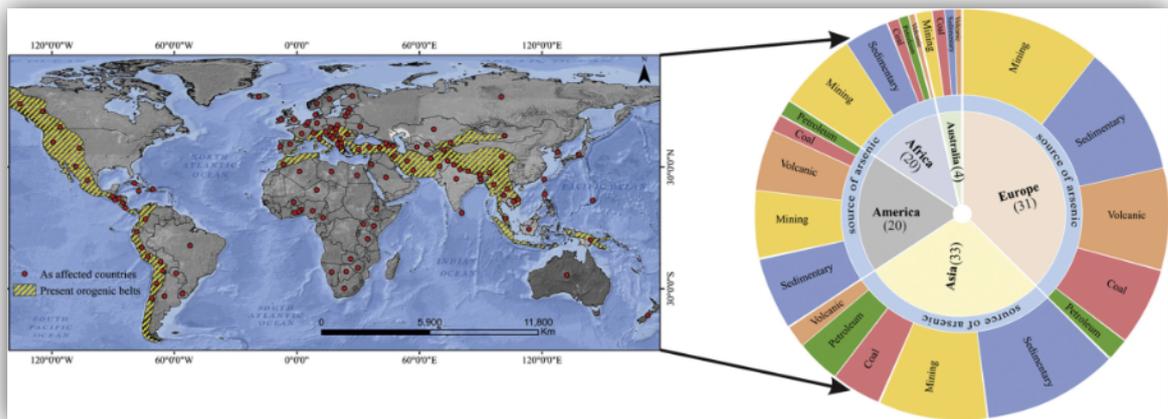


Figura 4.1.7.0 Países afectados por concentraciones elevadas de As.
Extraída de (Shajia, E. et al 2011).

Más de 230 millones de personas en todo el mundo corren riesgo de intoxicación por arsénico y se infiere que más del 90% de la contaminación es por causa geogénica (Figura 4.1.7.1).

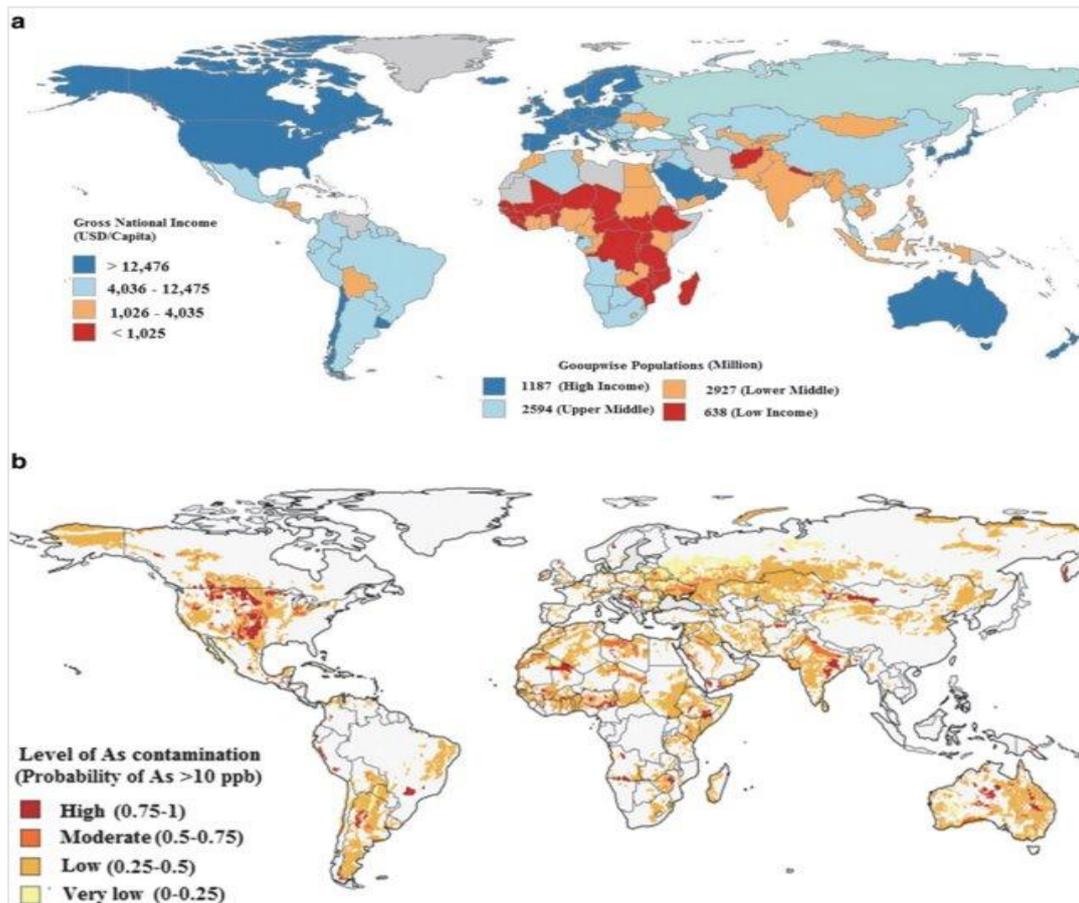


Figura 4.1.7.1 Distribuciones de la población mundial y contaminación por arsénico de agua para consumo humano. a) Distribución de la población según los ingresos (Banco Mundial 2017). b) Contaminación por arsénico en el agua potable en diferentes países (PNUMA 2016). Imagen extraída de Fayzul Kabir *et al* 2017.

La población susceptible a los efectos tóxicos del arsénico inorgánico está condicionada no solo por la ingesta permanente de aguas con niveles elevados de As, sino también a factores genéticos, metabólicos, de estado de salud, dieta, sexo, edad entre otros. Estos factores pueden tener importantes implicancias en la evaluación de riesgo por la exposición de As. Se ha observado que los niños son más susceptibles a los efectos adversos y que las lesiones dérmicas arsenicales aparecen más tempranamente y a menores niveles de exposición (Chakraborti, D., *et al* 2004).

La exposición humana al As, se produce mayoritariamente por consumo de las aguas con elevados contenidos y por la ingesta de alimentos preparados y/o cultivados con aguas que contienen este metaloide. Esta práctica ha traído como resultado la acumulación de arsénico en los suelos y aumentado la transferencia de este a la cadena alimenticia (Meharg A. A. *et al.*, 1994).

En la siguiente Tabla 4.1.7, podemos observar los datos sobre concentraciones de arsénico en aguas subterráneas y los riesgos poblacionales a su exposición, a nivel mundial según la normativa existente en cada país. (Ng, J.C, *et al* 2003; Sharma y Shon, 2009).

País o área	Población en riesgo	Concentración de As en agua subterránea ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Normativa de As ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Argentina	2000000	100-1000	50
Bangladesh	50 000 000	<10-4700	50
Bolivia	20000		50
Chile	437 000	900-1400	50
China, MoTangolia	600000	1-2400	50
China Xinjiang Provincia	100000	1-8000	50
Hungría	220000	10.176	10
India, Bengala Occidental	1000000	<10-3900	50
México	400000	1-4100	50
Nepal	Desconocido	> 456	50
Perú	250000	500	50
Rumanaia	36000	10-176	10
Taiwán	200000	10-1820	10
Tailandia	1000	1-5000	50
EEUU	Desconocido	10-48000	10
Vietnam	Millones	1-3050	10

Tabla 4.1.7 Concentraciones en aguas subterráneas a nivel mundial y riesgo poblacional sobre la salud. Datos extraídos de: (Ng, J.C, *et al* 2003; Sharma y Shon, 2009).

Estos datos han llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) a establecer la reducción del límite del contenido de arsénico en agua de consumo de 50 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 1993).

4.1.8 Presencia de arsénico en países de Sudamérica

En América del Sur, la presencia de volcanes y de una topografía en la cual abundan los acuíferos, hace que estas fuentes de agua sean destinadas para el consumo humano y a la producción agrícola, ganadera. Muchos acuíferos se encuentren naturalmente contaminados con Arsénico. Un ejemplo claro es el de Argentina y Chile, donde el origen de arsénico en las aguas es atribuido a la actividad volcánica de los Andes, que liberan al ambiente minerales que están normalmente confinados en la corteza terrestre (Curto, S. *et al.*, 2002). Argentina junto a Chile y México, son los países del continente Sudamericano en donde mayor contaminación natural del agua por arsénico se ha identificado. La principal vía de dispersión del As en el ambiente es el agua; su concentración en ella depende de los materiales que atraviesa para llegar a los reservorios y del tiempo que tarda en hacerlo, siendo más abundante en el agua subterránea que en la superficial. Recordemos que en estas aguas la especie mayoritaria que se encuentre dependerá del pH y del potencial redox.

En Argentina, la población potencialmente expuesta es de alrededor de 2.000.000 de personas según Shajia, E., *et al.*, 2021, con niveles de As que llegan a los 1000 μgL^{-1} , por esto en Argentina el valor máximo permitido según sus regulaciones es de 50 μgL^{-1} superior al recomendado por OMS (10 μgL^{-1}). Esto se explica porque en algunas zonas del mencionado país no se pueden obtener aguas con niveles menores a este y que tampoco es económicamente viable realizar procesos de remediación que logren obtener aguas con niveles de arsénico menores a 50 μgL^{-1} (Sancha y Castro, 2001; Smedley *et al.*, 2002).

Hay estudios recientes sobre el Sistema Acuífero Guaraní (GAS), el cual está situado en la porción central oriental y sur América del Sur. Este sistema acuífero (GAS) representa uno de los acuíferos transfronterizos más importantes de América del Sur compartido por cuatro países: Uruguay, Argentina, Paraguay y Brasil, y sus aguas se utilizan ampliamente para suministro potable, además consta de varias unidades geológicas, incluidas las formaciones: Misiones (Argentina y Paraguay); Botucatu, Pirambóla, Caturrita, Santa María (Brasil); y Tacuarembó (Uruguay) (Araujo *et al.*, 1999; Carrión y Massa, 2010; Sindico *et al.*, 2018), que se han desarrollado debido a episodios complejos de actividad geológica y tectónica (Carrión y Massa, 2010; Gastmans *et al.*, 2012; Manzano y Guimaraens, 2012) (Foster y otros, 2009; Bonotto y Elliot, 2017; Elliot y Bonotto, 2017; Manzano y Guimaraens, 2012; Gastmans *et al.*, 2017; Síndico *et al.*, 2018, Morales, S., *et al.* 2020).

Como resultados de estos trabajos se puede establecer que la ocurrencia de arsénico está asociada a aguas subterráneas del tipo bicarbonato de sodio con valores de pH superiores a 8,0 que se libera al agua subterránea por desorción de óxidos/hidróxidos de hierro, como resultado del mayor pH de estas aguas, lo que indica que se libera As de las unidades que subyacen al GAS y al pre-GAS (Carrión y Massa, 2010; Gastmans *et al.*, 2010, 2012). En condiciones naturales, la magnitud de los flujos ascendentes parece poco relevante, pero la explotación incontrolada de las aguas subterráneas puede provocar un aumento de los caudales y la contaminación de grandes zonas de acuíferos causada por la afluencia de aguas subterráneas desde capas situadas debajo de los acuíferos de GAS (Manzano y Guimaraens, 2012)

4.1.9 Situación en Uruguay

En Uruguay, el perfil geológico de los principales acuíferos presenta una gran variabilidad debido al sustrato rocoso del país, que varía desde cuencas sedimentarias con buena porosidad y permeabilidad, hasta zonas de basamento cristalino donde se aloja el agua, junto a un sistema de fallas interconectadas que dan lugar a acuíferos porosos fisurados (Machado, I. *et al.*, 2019).

El territorio uruguayo se puede dividir en tres sistemas hidrogeológicos según la carta hidrogeológica: Paranaense, Meridional y Costero (Collazo y Montaña, 2012). El acuífero más importante de este sistema es el GAS, que representa uno de los reservorios de agua dulce más grandes del mundo, compartido también con Argentina, Brasil y Paraguay. Los acuíferos Mercedes y Salto también pertenecen a este sistema.

La presencia de As geogénico en aguas subterráneas ha sido reportada en publicaciones desde 2007, mostrando niveles superiores a los recomendados por las guías de la OMS para agua potable ($10 \mu\text{gL}^{-1}$) en varias muestras recolectadas de diferentes acuíferos (OMS, 2018). Manganelli en un estudio publicado en el 2007, sobre los principales acuíferos del suroeste del país, mostró se encontraron concentraciones elevadas de As en los acuíferos Chuy (hasta $41,9 \mu\text{gL}^{-1}$), Raigón (hasta $18,9 \mu\text{gL}^{-1}$) y Mercedes (hasta $58 \mu\text{gL}^{-1}$) (Manganelli *et al.*, 2007).

Otros investigadores como Gueréquiz y Bundschuh encontraron niveles de As entre 25 y $50 \mu\text{gL}^{-1}$ en aguas subterráneas del departamento de San José. Los autores asumieron que la ocurrencia de As en el acuífero Raigón está relacionada con sedimentos continentales que contienen cenizas volcánicas, como en el cercano acuífero Puelche ubicado en Buenos Aires, Argentina. Esta suposición está respaldada por las correlaciones positivas entre los

contenidos de As con otros elementos traza, que son elementos típicos de fuentes volcánicas (Bundschuh *et al.*, 2012; Guéréquiz *et al.*, 2006).

Mañay y colaboradores (2014) presentaron un estudio sobre el estado del Sistema Acuífero Raigón en relación a la presencia de arsénico, en el cuál analizaron 37 muestras y 9 muestras de sedimentos tanto de la Formación Raigón y de la suprayacentes Libertad en afloramientos de la región de Kiyú, en el Departamento de San José. Un 80% de las muestras de aguas analizadas mostraron contenidos mayores a los límites máximos recomendados por la OMS ($10 \mu\text{gL}^{-1}$) y un 11% de las muestras superaron el límite provisional máximo permitido establecido para As ($20 \mu\text{gL}^{-1}$) (UNIT; 2010). El valor medio en el caso del agua subterránea fue de $14,24 \mu\text{gL}^{-1}$ y el correspondiente a sedimentos fue de $5,03 \text{mgL}^{-1}$ (Mañay *et al.*, 2014). En este trabajo descartaron en principio un origen geogénico del arsénico.

Gastmans y colaboradores estudiaron el “Corredor Termal” del río Uruguay, ubicado en la triple frontera entre Argentina, Brasil y Uruguay, basado principalmente en aguas subterráneas del Sistema Acuífero Guaraní (SAG). Encontraron concentraciones de As de mayores a $10 \mu\text{gL}^{-1}$ en las aguas subterráneas de esta zona. Su ocurrencia estuvo asociada a la desorción de óxidos/hidróxidos de hierro, como resultado de los valores de pH más altos de estas aguas tipo bicarbonato de sodio (Gastmans *et al.*, 2010).

En el 2019, Mañay y colaboradores, presentaron una actualización sobre el contexto y la situación actual con respecto al arsénico ambiental y los problemas de impacto en la salud en Uruguay. En este trabajo indican que el As tendría un posible origen geogénico en aguas subterráneas, y reportan niveles superiores a los recomendados por la OMS para el agua potable entre $41 \mu\text{gL}^{-1}$, en aguas obtenidas del Acuífero Raigón y concentraciones de $60 \mu\text{gL}^{-1}$ en aguas provenientes de los acuíferos Cretácicos del Grupo Paysandú (Mañay *et al.*, 2019).

En 2020, Morales-Simfors y colaboradores presentaron un trabajo muy extenso sobre Arsénico en América Latina con datos sobre Uruguay, relacionado a la geoquímica del arsénico procedente de características geotérmicas y emisiones volcánicas para solucionar sus consecuencias medioambientales (Morales *et al.*, 2020). En el mismo se describe niveles de arsénico para pozos termales cuyas aguas provienen del GAS y pre-GAS como Arapey (As $> 0,01 \text{mgL}^{-1}$); Daymán, Salto ($0,04 \text{mgL}^{-1}$); Fuente Nueva, Salto ($0,032 \text{mgL}^{-1}$); Posada del Siglo XIX, Salto ($0,034 \text{mgL}^{-1}$); San Nicanor, Salto ($0,044 \text{mgL}^{-1}$); Club Remeros, Salto ($0,032 \text{mgL}^{-1}$); Hotel H. Quiroga ($0,035 \text{mgL}^{-1}$); Termas Guaviyú (As $> 0,04 \text{mgL}^{-1}$); Termas Almirón, Guichón (As $> 0,01 \text{mgL}^{-1}$) (Morales-Simfors, *et al.*, 2020).

Dada la presencia de anomalías en los valores de As encontrados en estudios nombrados anteriormente en las aguas subterráneas en el país, la determinación de As en agua comenzó a tener relevancia geoquímica–ambiental en Uruguay.

Uruguay cuenta con el Decreto 253/79 del Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente – Dirección Nacional de Medio Ambiente (MVOTMA-DINAMA), que contiene las pautas para control de contaminación ambiental según el control de aguas (cursos o cuerpos de agua del país). Este decreto clasifica al agua según sus usos preponderantes, y allí también se aprueban requisitos para prevenir la contaminación ambiental. Entre estos se indican límites máximos para arsénico según el tipo de clasificación de agua. En el Decreto 253/79, se definen los parámetros para aguas Clase 2, 3 y 4 (Decreto 253/79, Poder Ejecutivo) y el nivel de arsénico permitido es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para este tipo de aguas (recreación, riego, etc.) como se describe en la tabla 4.1.9.

Sin embargo, para aguas destinadas al consumo humano según normativa vigente (UNIT 833:2008), en noviembre del 2011 se aprobó en el país el Decreto 375/011 para agua potable. Este adopta de la Norma UNIT 833: 2008 (Instituto Uruguayo de Normas Técnicas, 2008) y define los parámetros requeridos para el agua potable siendo los VMP (valores máximos permitidos) de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ con un valor objetivo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para arsénico. Este valor objetivo fue recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el agua potable, por motivos de salud (WHO; 2018; Litter, *et al*, 2009).

En el cuadro 4.1.9, se describen los niveles máximos de As permitidos según lo establece el Decreto 253/79, dependiendo los usos que se le dan al agua.

Clase	Descripción	Límite máx. As
1	Aguas destinadas o que puedan ser destinadas al abastecimiento de agua potable a poblaciones con tratamiento convencional	0,005 mgL ⁻¹
2a	Aguas destinadas al riego de hortalizas o plantas frutícolas u otros cultivos destinados al consumo humano en su forma natural, cuando estas son usadas a través de sistemas de riego que provocan el mojado del producto	0,05 mgL ⁻¹
2b	Aguas destinadas a recreación por contacto directo con el cuerpo humano	0,005 mgL ⁻¹
3	Aguas destinadas a la preservación de los peces en general y de otros integrantes de la flora y fauna hídrica, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyos productos no se consumen en forma natural o en aquellos casos que siendo consumidos en forma natural se apliquen sistemas de riego que no provocan el mojado del producto	0,005 mgL ⁻¹
4	Aguas correspondientes a los cursos o tramos de cursos que atraviesan zonas urbanas o suburbanas que deban mantener una armonía con el medio, o también aguas destinadas al riego de cultivos cuyos productos no son destinados al consumo humano en ninguna forma	0,1 mgL ⁻¹

Tabla 4.1.9 Niveles máximos permitidos de As en diferentes tipos de aguas según el Decreto 253/79. Figura extraída de sitio: impo.com.uy

A la fecha (11-06-2024) sigue habiendo incertidumbre considerable sobre los riesgos reales a estas concentraciones recomendadas. Dadas las incertidumbres significativas en torno a la evaluación de riesgos relativos a la capacidad cancerígena del arsénico, el límite práctico de cuantificación, del orden de 1-10 µgL⁻¹ y las dificultades prácticas para eliminar el arsénico del agua de consumo, se mantiene el valor de referencia de 10 µgL⁻¹.

El valor objetivo en Uruguay, se esperaba que fuera alcanzado en el año 2021, pero en octubre del 2021 OSE (Obras Sanitarias del Estado), organismo estatal responsable del abastecimiento del agua potable en toda la República Oriental del Uruguay, solicitó al Ministerio de Salud Pública una prórroga de tres años, por lo que se estableció un nuevo plazo hasta principios del 2024. Al momento se han instalado Unidades Potabilizadoras de Agua (UPA) en localidades tales como Young, Libertad, Salto (rural) y otras localidades más pequeñas del país, donde los niveles de As son superiores a los establecidos por la OMS para agua de bebida de 10 µgL⁻¹.

En Uruguay más de un tercio de la población utiliza agua subterránea para consumo doméstico (OSE, s.d.) y es un recurso ampliamente utilizado en el sector agroproductivo, por lo que el estudio de la calidad de agua en cuanto al contenido de As es de gran relevancia. Según información divulgada por el diario EL País en el año 2021, existen 163 lugares, que abarcan 287 perforaciones, 50 centros poblados y aproximadamente 136.000 habitantes donde las concentraciones de As son superiores a $10\mu\text{g L}^{-1}$ y en algunos casos por encima de los $20\mu\text{g L}^{-1}$. (El País, nov 2021).

Según datos de 2016, los volúmenes suministrados de agua potable fueron 322.7 millones de $\text{m}^3/\text{año}$ de agua superficial y 33.8 millones de $\text{m}^3/\text{año}$ de agua subterránea que corresponde al 10% del suministro de OSE a la población. (OSE, 2021).

Por otra parte, un aporte a la revisión bibliográfica del arsénico en Uruguay se encontró en una modificación del Reglamento Bromatológico Nacional, respecto a los límites de As permitidos en alimentos (Decreto N° 14/013 Adoptase la Resolución 12/011 del Grupo Mercado Común del MERCOSUR, por la que se aprobó el "Reglamento Técnico MERCOSUR sobre Límites Máximos de Contaminantes Inorgánicos en Alimentos (Derogación de la res. GMC N° 102/94 N° 35/96)", y sustituyese el Art. 1.2.14 del Reglamento Bromatológico Nacional. (139*R)).

En estos últimos años, se ha tomado mayor conciencia a nivel de la sociedad y del gobierno sobre el cuidado, protección y sustentabilidad de los recursos hídricos del Uruguay para poder cumplir con las demandas asociadas al crecimiento de las actividades antropogénicas y la adaptabilidad al cambio climático de los sistemas hídricos (Gleik, 2000; Loucks, 2009). La generación de conocimiento ligado a la investigación científica y tecnológica en el país permite aportar las herramientas necesarias para conocer cuál es la situación de nuestros recursos hídricos, conocer la línea de base para aquellos parámetros que hacen a la calidad del agua, comprender cuales son las problemáticas que debemos afrontar y, qué alternativas o cuales serían las soluciones posibles para resolverlas.

Como se mencionó anteriormente, desde la Universidad varios grupos de investigación han estado trabajando en el tema de As y otros metaloides presentes en muestras medioambientales, mayormente en la zona sur, suroeste y centro del País (Manganelli A. *et al* 2007; Mañay N., *et al.* 2014; Torres J. *et al.*, 2015, Mañay, N, *et al*, 2019), pero se encuentran en general relacionados a zonas del sur o suroeste de Uruguay, sumado a que surge la necesidad por parte de los usuarios de las aguas subterráneas de la zona norte del país de conocer más sobre el contenido de As en estas aguas destinadas al consumo humano.

Wu R. *et al.*, en el 2021, en colaboración con los doctores Elena Alvareda y Pablo Gamazo del Departamento del Agua del CENUR LN, utilizaron más de 2000 datos de OSE recopilados entre 2008 - 2018 de parámetros fisicoquímicos y niveles de As total, existentes en los pozos que gestiona OSE en todo el país. El estudio muestra que se realizó mediante técnicas de modelación computacional y algoritmos de aprendizaje (*learning machine*) un mapa de riesgo para Uruguay donde se muestra la mayor probabilidad de encontrar zonas con niveles de As mayores a $10 \mu\text{g/L}^{-1}$ (Wu R. *et al.*,2021). En este trabajo se detallan por primera vez, las zonas de mayor riesgo para la salud humana si se consume frecuentemente estas aguas subterráneas con arsénico.

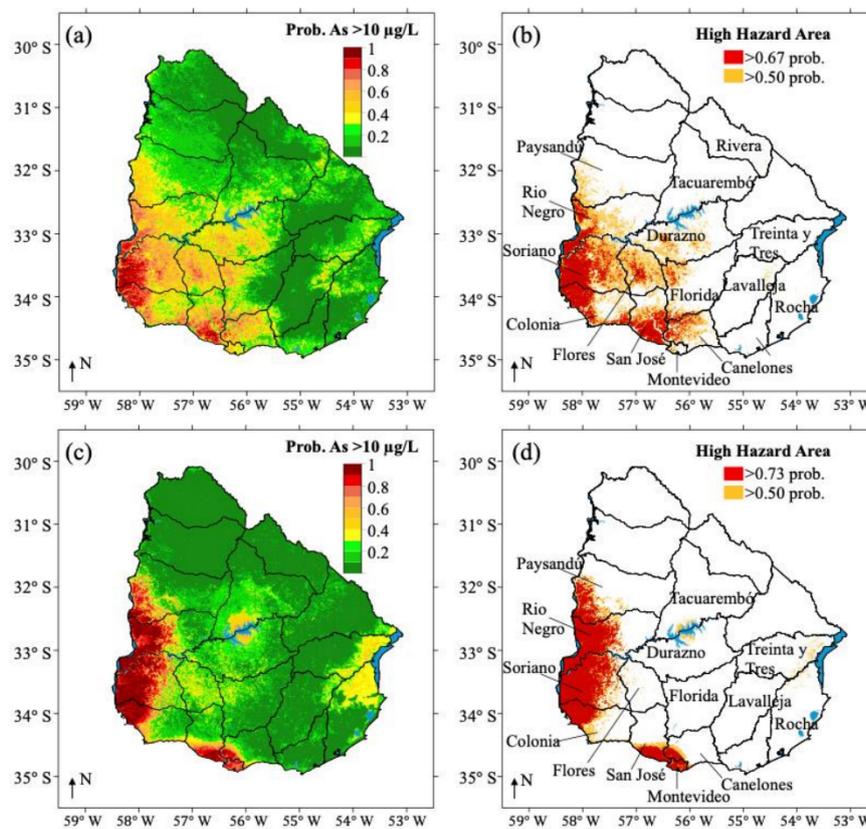


Figura 4.1.9.0 Modelos híbridos de aprendizaje automático (*learning machine*) de la probabilidad de encontrar arsénico en aguas subterráneas para consumo humano y otros usos con niveles superiores al recomendado por OMS. (imagen extraída de Wu R. *et al.*, en el 2021).

En la Figura 4.1.9.0, se muestra la distribución del arsénico en aguas subterráneas de Uruguay, con datos solicitados a OSE. Para acuíferos poco profundos (<50 m) se puede ver

(a) mapa de probabilidad de que las concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas superen los 10 μgL^{-1} ; (b) mapa de aguas subterráneas altas áreas de peligro de arsénico. Para acuíferos profundos (>50 m) se observa en (c) mapa de probabilidad de que la concentraciones de arsénico en aguas subterráneas excedan los 10 gL^{-1} ; (d) mapa de alta áreas de peligro de arsénico en aguas subterráneas.

En la tabla 4.1.9.1, se detallan las concentraciones de As y de que acuíferos se captan esas aguas, esos datos provienen de varios trabajos de investigación que se han realizado en Uruguay

Sistema acuífero	Rango concentración As μgL^{-1}
Chuy	0,1 – 41,1
Raigon SJ	13,5 – 18,9
Raigon C	3,1 – 11,8
Mercedes-Nueva Palmira	10,5 – 58,0
Mercedes - Young	9,9 – 23,0

Tabla 4.1.9.1. Antecedentes de concentración de As en Uruguay, datos obtenidos de investigaciones: Mañay *et al*, 2011; Manganelli *et al.*, 2007; Pistón *et al.*, 2011; Mañay, 2010; Dol, *et al*, 2011.

Los datos arrojados de los trabajos que se han mostrado en la tabla indican, la presencia de concentraciones de más de 10 microgramos por litro en varios acuíferos, (en la columna de la izquierda se ve el nombre del acuífero y en la de la derecha la concentración de As. Estos niveles de As en aguas subterráneas pueden deberse a fuentes naturales (por las características geológicas de las rocas en contacto con el agua) o por fuentes antrópicas como puede ser el uso de CCA (conservante de madera a base de Cromo, Cobre y Arsénico). Por las características de sus componentes, es un producto tóxico, su uso ha crecido con la plantación incentivada de árboles exóticos. Este producto libera una cierta cantidad de los componentes tóxicos por lixiviación responsables en la contaminación de suelos y de aguas subterráneas (Gonçalves, D., *et al*, 2020).

Diversas disciplinas en nuestro país tales como: la Geología médica que nuclea los aportes de las geociencias y biociencias en la investigación de la incidencia de los factores

geológicos - ambientales en la distribución de los problemas de salud a nivel global, la Geología, Toxicología ambiental y médica, Química analítica y Medicina, viene realizando trabajos de investigación de carácter interdisciplinario (Centeno J. *et al*, 2016),

Los efectos generales sobre la salud asociados con la exposición al arsénico incluyen enfermedades cardiovasculares y vasculares periféricas, anomalías del desarrollo, trastornos neurológicos y neuroconductuales, diabetes, pérdida de audición, fibrosis portal, trastornos hematológicos (anemia, leucopenia y eosinofilia) y cánceres múltiples: tasas de mortalidad estandarizadas significativamente más altas. y tasas de mortalidad acumuladas por cáncer de piel, pulmón, hígado, vejiga urinaria, riñón y colon en muchas áreas de contaminación por arsénico (Patlolla, A.K., *et al* 2012). Esta preocupación, junto con los efectos tóxicos en la salud humana y animal y las consecuentes repercusiones patológicas asociadas con su exposición, ha llevado a profundizar su estudio y desarrollar diversas metodologías analíticas capaces de estudiar al As en sus diferentes formas y concentraciones, incluso a niveles de traza. Por lo tanto, es conveniente focalizar la investigación en el consumo de agua subterránea y estudiar si la presencia de este elemento, así como otros con características que pueden resultar nocivas para la salud pueden representar un riesgo a la población.

4.1.10 Actividades antropogénicas que liberan arsénico al ambiente

Los niveles de arsénico en el ambiente son variables debido a su alta movilidad y la capacidad de transformación, de allí proviene su particular disposición a estar presente en muchos espacios ambientales, incluida la atmósfera. La liberación de As al ambiente puede darse por procesos naturales o antropogénicos (acción del hombre).

El As ha sido utilizado a lo largo de los años en grandes cantidades y sin demasiado control, en industrias, minería, imprenta, medicina, herbicidas, raticidas, y muchas más actividades. (Bundschuh *et al.*, 2008). Es por ese motivo que ha constituido un importante riesgo laboral, hoy bastante disminuido gracias a la sustitución del metaloide y a las medidas de higiene adecuadas (Domínguez, M. 2018).

Es interesante ver el ciclo que sigue el As (Figura 4.1.10), ya sea de origen antropogénico como de origen natural, su punto de partida original desde las rocas y sedimentos, se disuelve en el agua llegando a ríos, océanos de manera natural, o como el hombre los extrae con fines industriales, llegando también a ríos y océanos donde ingresa a los ciclos vitales de los organismos vivos y de ahí va a la atmósfera. Así como el origen prevalente del arsénico presente en el agua es el natural, en el caso del arsénico presente en la atmósfera, juegan un

papel muy importante las emisiones humanas de arsénico a partir de chimeneas, pinturas, pulverización de pesticidas y riego con aguas contaminadas con As. Uno de los impactos derivados de la extracción humana de As de suelos y minas para fines antropogénicos crea una rotura del ciclo natural de éste, a la vez que una nueva incorporación al ciclo en grandes cantidades.

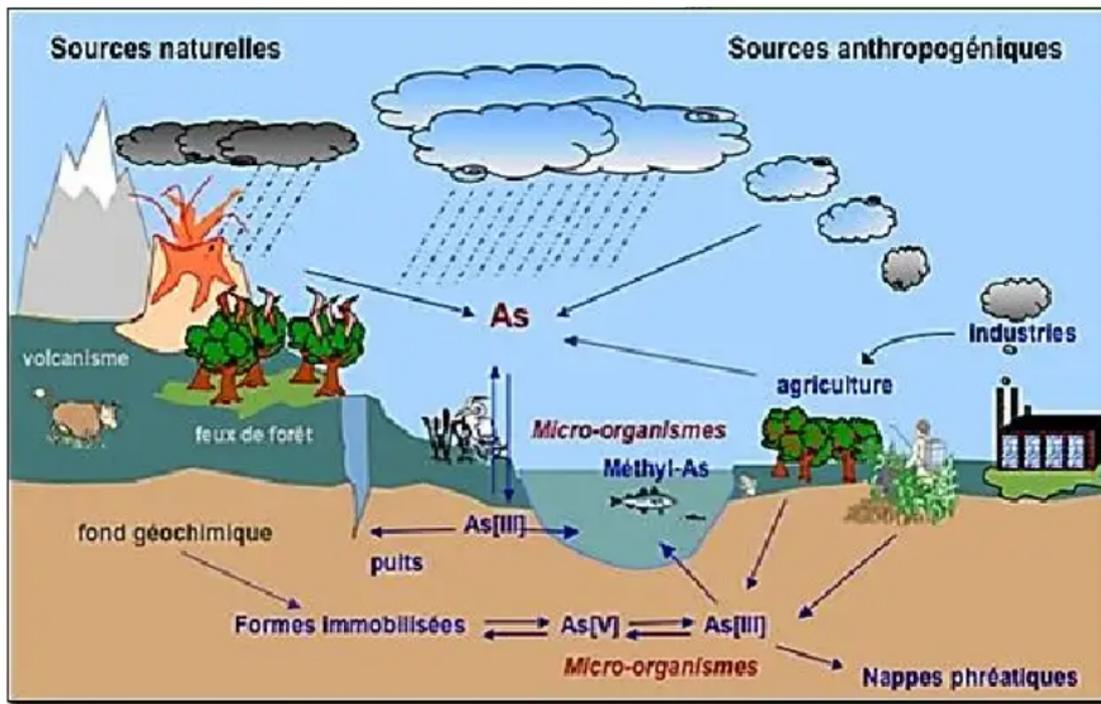


Figura 4.1.10 Ciclo Biogeoquímico del As. Imagen extraída trabajo publicado por Sofia Córdoba, setiembre 2017.

4.1.11 Efectos en la salud humana de la exposición ambiental al arsénico

La exposición al As, en todo el mundo es muy variable, depende de la geoquímica local y del nivel y de la actividad antropogénica (Morgan, A. 2001). La Agencia sobre Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los EEUU, en el informe realizado sobre el arsénico (ATSDR, 2022), concluyó que los efectos adversos para la salud dependen de la dosis y la duración en la exposición.

Los efectos de la exposición al arsénico van desde la letalidad aguda a los efectos crónicos, viéndose afectados varios órganos y sistemas como piel, sistema respiratorio, sistema cardiovascular, inmunológico, genitourinario, reproductivo, digestivo, nervioso, endócrino, hepático y renal (Abernathy, C. and Morgan A, 2001).

La exposición por arsénico en agua potable está asociada con riesgos a la salud. De acuerdo a un reporte de las Naciones Unidas el envenenamiento por arsénico en agua potable es el segundo riesgo más importante para la salud (Van Halem *et al.*, 2009).

En cuanto al riesgo de ingreso vía oral de alimentos, se encontró información del año 2009, en la cual la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), estimó que la exposición al arsénico inorgánico a través de los alimentos y del agua de consumo de un europeo se sitúa entre 0,13 y 0,56 μgkg^{-1} de peso corporal por día (P95 0,37-1,22 μgkg^{-1} de peso corporal por día). Se identificó a dos grupos de riesgo: aquellos que consumen grandes cantidades de arroz, con una exposición de 1 μgkg^{-1} de peso corporal por día, y los grandes consumidores de algas y productos derivados, con una exposición de 4 μgkg^{-1} de peso corporal por día.

A su vez, en el año 2014 la (EFSA), publicó su informe de exposición dietética de la población europea al arsénico inorgánico. Algunas de las principales conclusiones de este estudio fueron las siguientes

La exposición alimentaria más elevada fue estimada en lactantes y niños pequeños (<36 meses de edad). En este grupo de población la media de la exposición alimentaria al arsénico inorgánico variaba entre 0,20 y 1,37 μgkg^{-1} de peso corporal por día. En los lactantes y niños pequeños, la leche y productos lácteos eran los principales contribuyentes a la exposición total a arsénico inorgánico. En los adultos, la exposición media a arsénico inorgánico oscilaba entre 0,11 y 0,38 μgkg^{-1} de peso corporal por día. La parte alta de estos niveles de exposición sobrepasa el punto más bajo del valor de seguridad establecido por la EFSA (ACSA- BRIEF, 2017)

En Latinoamérica, se estima que por lo menos 4,5 millones de personas beben en forma permanente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud. La cantidad de arsénico en el agua, especialmente en el agua subterránea, llega en algunos casos a superar la concentración de 1,0 μgL^{-1} (Mc Clintock TR, *et al.* 2012).

Una infinidad de efectos sobre la salud están relacionados con la exposición crónica al arsénico afectando casi todos los órganos y principales sistemas del cuerpo.

Los efectos dérmicos específicos están relacionados a la exposición crónica al As, se observan hiperpigmentación moteada o difusa luego de 6 meses a 3 años de ingesta de altas dosis (0,004mg/Kg/día) o en tiempos de 5 a 15 años de ingestión en bajas dosis de As (> o =0,01mg/Kg/día). La exposición crónica a bajos niveles de As inorgánico debido a la ingesta de agua contaminada además del cambio de pigmentación de la piel, produce lesiones

cutáneas, hiperqueratosis, además de cáncer de piel, vejiga, pulmón y riñones (Mañay, 2013; Spratlen, 2017; WHO, 2018;).

Los efectos inespecíficos que produce tales como gastrointestinales (diarrea y dolor abdominal), hematológicos que incluyen anemias, leucopenias, y la neuropatía periférica, pueden ocurrir luego de semanas o meses de exposición a altas dosis de arsénico (0,04 mg/Kg/día), son efectos agudos o subagudos reversibles. Los síntomas de intoxicación aguda involucran principalmente entumecimiento de los pies y las manos, calambres musculares y ocasionalmente la muerte (Mañay, 2014; Spratlen, 2017;WHO, 2018;).

Se conoce como hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) a la patología provocada por la ingesta crónica de arsénico en el agua y los alimentos, siendo un problema de salud pública de larga data en países como Argentina, Chile, Bolivia, Brasil, Colombia, Cuba, Ecuador, El Salvador, Guatemala, Honduras, México, Nicaragua, Perú. Provoca afecciones de piel, cáncer de piel, pulmón, vejiga, riñón, entre otros, alteraciones en el desarrollo, afecciones cardiovasculares, neurotoxicidad y diabetes (Lepori, E., 2015).

La hiperqueratosis palmo plantar (Figura 4.1.11.0) es evidente en años posteriores a la aparición de la hiperpigmentación arsenical. Esta exposición crónica que causa efectos cutáneos ha sido asociada a la enfermedad vascular periférica en estudios realizados en Taiwán, Chile y en el norte de México. También se la ha asociado esta exposición con un riesgo aumentado de diabetes mellitus y a la mortalidad por hipertensión y enfermedad cardiovascular (Chen, C.J., *et al* 1995. Corey, G. , 2000).



Figura 4.1.11.0 A) Hiperqueratosis palmar. **B)** Hiperqueratosis plantar. Extraído de publicación Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones. (Bs.As., 2011)

El HACRE entonces, se debe principalmente a los niveles naturalmente altos en las aguas subterráneas en diferentes regiones de nuestro planeta, así como también debido a actividades relacionadas a la minería. El caso internacional más grave, se ha descrito en Bangladesh (West Bengal), donde el agua subterránea, manteniendo elevados niveles de As, ha sido la responsable de la muerte de más de 9.000 personas y más de 125.000 se reportaron con afecciones graves en 2001. Se estima que existen millones de personas que pueden estar aún afectadas por el consumo de agua contaminada en esa región.

Los síntomas del HACRE se caracterizan por una secuencia de trastornos dermatológicos que incluyen la aparición de hiperhidrosis palmo plantar (sudoración excesiva de pies y manos), hiperqueratosis palmo plantar (aparición de callosidades en la misma región) y melanodermia (alteraciones en la pigmentación de la piel)). Con el tiempo las callosidades se agrietan y se tornan dolorosas volviéndose invalidantes para la actividad normal de las personas afectadas. Estos trastornos dermatológicos, pueden malignizarse observándose posteriormente la aparición de distintos tipos de cánceres entre ellos el de piel (Figura 4.1.11.1).

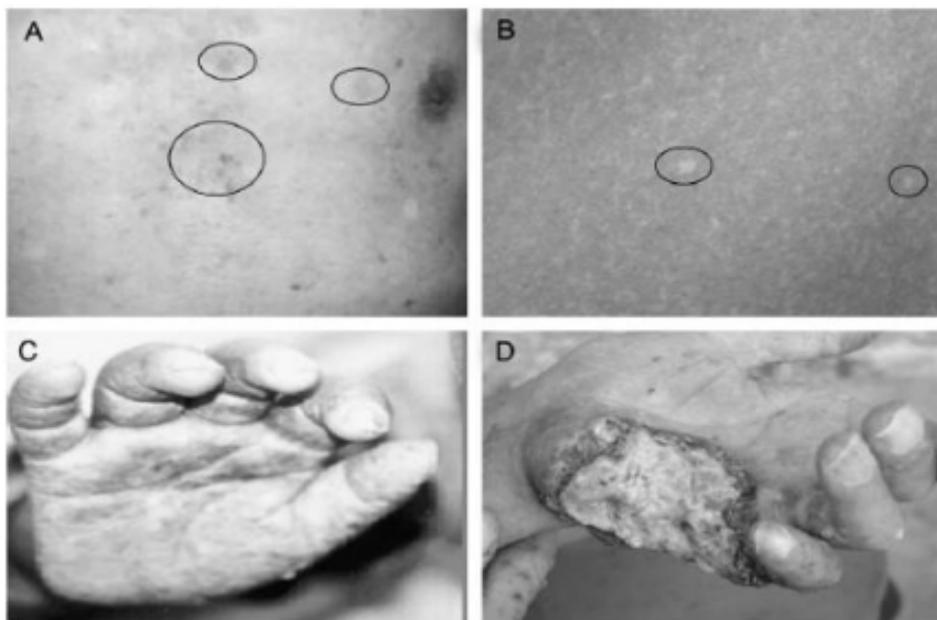


Figura 4.1.11.1 Lesiones típicas de piel y cáncer de piel en personas expuestas al As: (A) Hiperpigmentación, (B) Hipo pigmentación, (C) Queratosis y (D) Cáncer de piel (Ng et al., 2003).

Las poblaciones más afectadas por el HACRE habitan, por lo general, en países con bajos niveles de ingreso. En América Latina, se estima que la población en riesgo supera los 14 millones de personas, con elevada incidencia en casi todos los países de la región. La problemática también está teniendo relevancia en España y en el norte y centro de Portugal. Con respecto a su incidencia en el cáncer, el arsénico fue reconocido como sustancia cancerígena en 1980 y registrado como tal en la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) (Hong Y-S, *et al.* 2014). Se ha comprobado clínica y experimentalmente la acción cancerígena del arsénico. Los procesos hiperqueratósicos y las alteraciones de la piel de estos enfermos degeneran frecuentemente y determinan las distintas modalidades clínicas.

Por la frecuencia que da lugar a transformaciones carcinomatosas debe de ser incluido entre las afecciones precancerosas o de acuerdo a la clasificación de Bock entre las enfermedades potencialmente precancerosas; también tiene importancia por ser muy frecuente su coincidencia con la enfermedad de Bowen y con la epiteliomatosis múltiple superficial. La localización más frecuente de esta epiteliomatosis es la región tronco abdominal y las más raras o excepcionales en los genitales.

4.1.12 Toxicidad del As y mecanismo de acción

La toxicidad es la capacidad inherente a una sustancia química de producir efecto adverso o nocivo sobre un organismo vivo. El principal mecanismo por el cual el As produce sus efectos tóxicos es a través de la alteración de la respiración celular, actuando en la inhibición de varias enzimas mitocondriales y alterando la fosforilación oxidativa. Los compuestos de As involucrados en estos mecanismos son el arsenito y arseniato (Concha, G. *et al.* 1998). El arseniato es un desacoplador de la fosforilación oxidativa, al inhibir el complejo enzimático de la alfa-ceto glutamato deshidrogenasa, bloqueando los grupos sulfhídricos (-SH) del ácido lipoico, que es un cofactor esencial de la reacción, se forma un éster arseniato inestable y que es hidrolizado rápidamente, este proceso se conoce como arsenólisis.

Lo que significa que la piel almacena el arsénico por su alto contenido de queratina, el cual contiene varios grupos sulfhídricos a los que el As (III) puede unirse (Duker, *et al.* 2005). Otros sistemas enzimáticos vulnerables en menor grado son la monoamino oxidasa, la lipasa, la fosfatasa ácida, la arginasa hepática y la adenilato ciclasa (Sánchez, A., *et al.* 2000).

4.1.13 Toxicidad de As según sus especies

La toxicidad relativa de los compuestos de As depende principalmente de su forma, ya sea orgánica o inorgánica, de su valencia, de su solubilidad, de su estado físico y pureza, y de sus tasas de absorción y de eliminación (ATSDR 2007).

Por lo mencionado anteriormente, los efectos que produce sobre la población son desiguales, pero se estima que entre un 5 y un 10% de personas aparecen afectadas después de 10 a 15 años de exposición al As (Roy, P. 2002; Smith, A. 2000).

La escala de toxicidad de los compuestos de As decrece en el siguiente orden: el As inorgánico es el compuesto más tóxico para los humanos, el que procede directamente de los minerales, según su grado de toxicidad en escala: arsina (AsH_3) > arsenito As (III) > arseniato As (V).

Las especies arsenicales orgánicas contienen As unido a un átomo de carbono por medio de uniones covalentes, éste puede estar tanto en su forma trivalente como pentavalente y están ampliamente distribuidas en la atmósfera, en sistemas acuáticos, suelos, sedimentos y tejidos biológicos.

La intoxicación arsenical por los alimentos es siempre crónica, con náuseas, diarreas, neuropatía periférica, astenia, debilidad muscular, anemia, alteraciones dermatológicas, lesiones vasculares y arritmias.

La OMS, ha establecido para los alimentos de procedencia marina el límite de 2 mg por día de peso fresco. Los límites para moluscos y crustáceos son de 50 a 100 mgkg^{-1} y para los pescados 3 a 5 mgkg^{-1} . El límite máximo permitido (MLR), agudo oral es de 0,005 mg/Kg/día (efectos gastrointestinales en el hombre), el MRL crónico y el RfD (dosis de referencia), para los efectos dérmicos en los seres humanos es 0,0003 mg/kg/día .

4.2 Procesamiento de datos de la población estudiada

Se realizó un relevamiento de datos de las encuestas y estudio estadístico para evaluar, conjuntamente con los datos obtenidos sobre la calidad de las aguas subterráneas si existe la posibilidad de un riesgo en la salud humana relacionado al consumo y a los niveles detectados de As. Los resultados del análisis de los datos obtenidos sobre los usos que la población realiza del agua subterránea según las encuestas realizadas fueron los siguientes:

De las 30 encuestas realizadas en cada lugar a los dueños de los pozos donde se muestrearon, 8 respuestas corresponden a mujeres y 22 a hombres. (Figura 4.2)

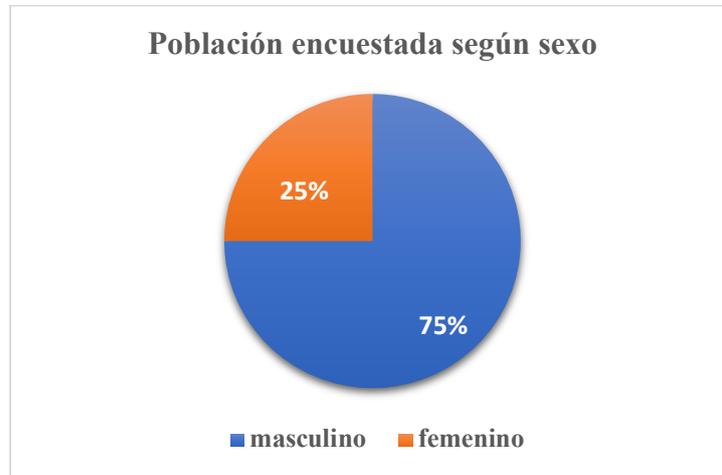


Figura 4.2 Distribución de la población encuestada según sexo

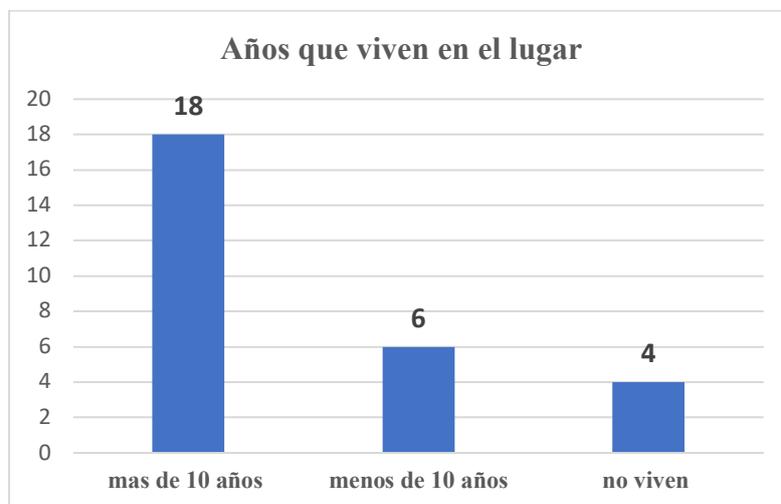


Figura 4.2.1 Distribución de la población según años que viven en el lugar

Un 50% de los encuestados ha nacido en la zona y proviene de familias que se dedican a la producción hortifrutícola desde hace décadas, solo 4 encuestados no habitan de forma permanente en el lugar, el resto de los encuestados, más del 50% hace más de 10 años que vive en la zona (figura 4.2.1).

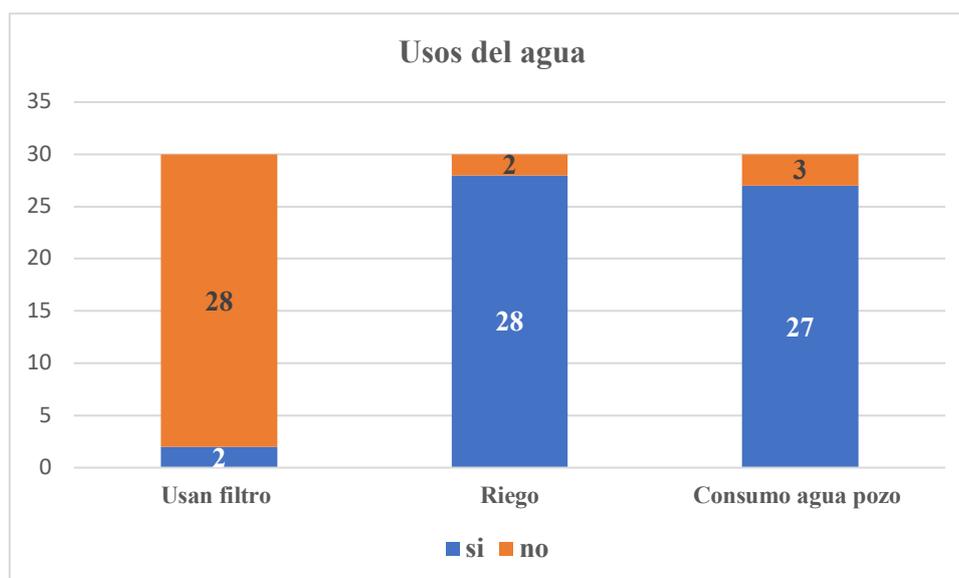


Figura 4.2.2 Tipos de usos que los usuarios dan a las aguas de los pozos muestreados.

El 75% de los encuestados indica que utilizan el agua para uso doméstico (beber, baño, preparación de alimentos), recreacional y riego (producción) y solo en dos lugares utilizan filtro (Figura 4.2.2).

La mayoría de los encuestados (80%), considera que el agua de pozo es más saludable que el agua de red suministrada por OSE y que tiene un sabor distinto, usan el agua sin temor alguno de que pueda estar contaminada o que les pueda ocasionar algún problema en la salud. Cuando les preguntamos si habían tenido alguna patología que pudiera estar relacionada al consumo del agua de pozo, todos contestaron negativamente.

Sin embargo, cuando se les consultó directamente por sí tuvieron alguna patología a lo largo de sus vidas como por ejemplo cálculos renales, la mayoría respondió que no padecieron pero que conocían familiares que habían tenido.

En suma, la mayoría de los encuestados aseguran que en sus hogares el agua proveniente de sus pozos se utiliza para beber, cocinar, aseo personal, en la producción agrícola y para los animales domésticos sin temor a que les pueda causar algún inconveniente para la salud.

4.3 Resultados de los análisis fisicoquímicos de las aguas muestreadas

Los pozos donde se realizaron los muestreos de aguas subterráneas comprendieron la cuenca hidrográfica del Arroyo San Antonio y Acuífero-Salto Arapey. Se consideró importante

poder obtener información sobre la profundidad del pozo, se consultó a cada propietario si tenía conocimiento sobre el origen del agua, y de qué acuífero estaría captando la bomba. Esto es relevante ya que si se conoce la hidrogeología del pozo y a qué nivel se encuentra la bomba que capta el agua se podría saber si el agua proviene de una determinada formación geológica y sus características químicas van a depender de ello.

En la Tabla 4.3.1, se presentan los pozos muestreados (ID), la profundidad según lo relevado en campo de la información suministrada por el propietario, y las coordenadas de cada lugar. La información obtenida indica que la mayoría de los pozos son poco profundos, solo 3 pozos se encuentran en más de 50 m. Se puede estimar que la mayoría de los pozos captan agua del Acuífero Salto ya que es el menos profundo como se mencionó en el capítulo 1. Se muestra en Anexos fotos de las colectas de agua de pozo en dos de los predios privados.

Tabla 4.3.1 Información de los pozos muestreados con sus respectivas coordenadas, profundidad y ubicación.

ID	Coordenadas X e Y	Profundidad de pozo (m)	Ubicación/ zona	ID	Coordenadas X e Y	Profundidad del Pozo (m)	Ubicación/ Zona
S1	3123460 5750430	64	Tropezón	S16	407911 6519716	32	Ayuí
S2	420497 653409	23	Colonia Gestido	S17	409245 6535395	30	Colonia Osimani
S3	410256 6530114	37	Colonia Osimani	S18	413908 6520036	58	Termas Daymán
S4	31235879 57585581	6	Centro	S19	31203400 57573242	20	Colonia Osimani
S5	409394 6527750	28	Centro	S20	31213238 5755896	18	Colonia Osimani
S6	31232730 57504970	49	Tropezón	S21	31203130 57571910	NS	Colonia Osimani
S7	407188 6523295	22	Nueva Hespérides	S22	31284718 57555133	50	Parada Daymán
S8	31234343 57523104	NS	San Antonio	S23	3128320 57578035	25	Nueva Hespérides
S9	31231165 57425666	NS	San Antonio	S24	3128348 57591836	20	Corralito
S10	3128799 5832440	20	Corralitos	S25	31282032 583930	60	Corralito
S11	31222280 57495440	38	Tropezón	S26	31282730 5831108	10	Corralito
S12	31161862 57532685	NS	Gestido/Parque Lago Salto Grande	S27	31272237 5801696	11	Nueva Hespérides
S13	400263	34	Corralito	S28	31281380	15	Corralito

	6517690				5825885		
S14	31213726 57565874	30	Colonia Osimani	S29	31264790 5811610	23	Corralito
S15	403599 6519716	17	Corralito	S30	31263776 5811097	9	Corralito

*NS: no sabe

En la Tabla 4.3.2, se presentan los resultados generales de los pozos muestreados T, pH, CE, ORP, Alcalinidad y Dureza. Se indican con color rojo los resultados que sobrepasan los límites permitidos por la normativa, y en color naranja los que se encuentran cercanos

Tabla 4.3.2 Parámetros fisicoquímicos de los pozos muestreados. Se presentan parámetros de la estadística descriptiva: promedio, desvío estándar, mínimo, máximo, y coeficiente de variación.

	Media	Desvío estándar	Mínimo	Máximo	CV	UNIT 833:2008
T (°C)	22,5	0,9	20,7	25,1	4,0	NA
pH	7,43	0,5	6,67	8,19	6,7	6,5-8,5
CE (μScm^{-1})	516,1	177,6	96,0	959,0	34,4	2000
ORP (mV)	178,2	32,6	83,0	259,0	18,9	NA
Eh (mV)	382,0	31,9	287,0	463,0	8,4	NA
Alcalinidad ($\text{mgCaCO}_3\text{mL}^{-1}$)	253,2	66,7	125,4	416,2	26,3	NA
Dureza ($\text{mgCaCO}_3\text{mL}^{-1}$)	475,2	127,0	149,8	759,0	26,7	500

*NA no aplica. En color y rojo se encuentran los valores obtenidos cuyo nivel se acerca al límite (amarillo) o lo sobrepasa (rojo), permitido por normativa.

Para analizar los resultados obtenidos, fueron tomados como referencia los requisitos establecidos por la Normativa vigente utilizada en el país: UNIT 833:2008, donde se especifican cuáles son los valores máximos permitidos de los diferentes parámetros que definen la calidad del agua para consumo humano, cualquiera sea su captación tipo de tratamiento, producción y sistema de producción (UNIT, 2010).

Podemos realizar un análisis observacional de los resultados de las 30 muestras analizadas:

Temperatura: La normativa uruguaya para consumo humano no reporta límites para este parámetro. Sin embargo, es un parámetro importante a relevar cuando se determinan parámetros en el sitio de muestreo o se realizan análisis de laboratorio porque la mayoría de los parámetros van a depender de la temperatura, y esto está relacionado por fundamentos termodinámicos de equilibrios químicos (Custodio y Llamas 1983).

El rango de la temperatura de los pozos muestreados fue de 20,7 a 25,1 °C, cabe destacar que un aumento en la temperatura incide directamente en el pH y en las concentraciones de iones disueltos presentes en estas aguas. Hay que tener en cuenta el uso excesivo de algunos pozos, la profundidad de los mismos y las posibles contaminaciones superficiales por usos de los productores de la zona.

pH: El valor del pH tiene un importante rol en la química del agua afectando sus propiedades químicas, las especies, parámetros como alcalinidad, dureza, acidez, cloración, coagulación, estabilidad de dióxido de carbono, entre otros. El pH aumenta con el aumento de la temperatura hasta un 8%, por lo que debe referirse a la temperatura de medida *in situ* (Ortega, A., et al, 2021).

El rango permitido para un agua para consumo humano de acuerdo a la normativa uruguaya vigente es de 6,5 a 8,5, todas las muestras analizadas se encontraron dentro de los límites indicados.

Conductividad (CE): Se refiere a la capacidad de una solución acuosa de conducir la corriente eléctrica, relacionada con la concentración y características de los iones disueltos presentes (movilidad, carga eléctrica, etc.) (Custodio y Llama 1983; Ortega, A., et al, 2021). El valor máximo sugerido por la UNIT 833:2008 es de 2000 μScm^{-1} , todas las muestras analizadas se encuentran dentro de la normativa vigente.

Potencial Redox (ORP): Es la capacidad de una sustancia química para oxidar o reducir otra sustancia química. Tanto la oxidación como la reducción son procesos químicos que implican la transferencia de electrones entre moléculas (ganar o perder electrones) por ejemplo, en el caso de oxidación de sulfuros, reducción de sulfatos, oxidación- reducción de hierro y manganeso, nitrificación, etc. (Ortega, A., et al, 2021). La normativa vigente (UNIT 833:2008), no establece valores máximos permitidos para aguas subterráneas para este parámetro, pero el caso particular del arsénico en aguas subterráneas, este parámetro puede interesar para predecir, junto con el pH la especie de arsénico mayoritaria en dichas aguas, As(III) o As(V), que presentan diferente toxicidad. Se sabe que el As, es un elemento formador de oxianiones y que se moviliza fácilmente en los pH típicos de las aguas

CaCO₃, pudiendo llegar a 2000 o más. Se vincula muchas veces el consumo prolongado de aguas duras con la incidencia en la formación de cálculos renales y vesiculares (Custodio y Llama 1983; Ortega, A., *et al*, 2021).

Se puede observar según los resultados obtenidos que 13 pozos de los 30 superan el máximo permitido de 500 mg CaCO₃mL⁻¹ para agua para consumo humano según Norma UNIT 388:2008, pudiendo clasificarse como muy duras, 3 presentaron valores menores a 300 mg CaCO₃/mL, quedando comprendidas dentro de la clasificación de aguas blandas, los restantes 14 pozos presentaron valores que van entre 300 y 500 mg CaCO₃mL⁻¹, resultando ser aguas de dureza media alta.

Alcalinidad: La alcalinidad total se midió como el contenido de mgCaCO₃L⁻¹ hasta pH 4,5 ya que ninguna de las muestras colectadas poseía pH mayor a 8,3.

Los resultados indicaron que las muestras poseían un rango de 125,4 a 759,0 mgCaCO₃L⁻¹ y es debida a la concentración de bicarbonatos mayoritariamente.

4.4 Iones mayoritarios y traza en muestras de agua

4.4.1 Resultados de las determinaciones de iones mayoritarios en muestras de aguas subterráneas.

En la Tabla 4.4.1 se presentan los resultados globales de los iones mediante cromatografía iónica. En Anexos se adjunta la tabla completa. Además, en Anexos se encuentran datos de las curvas de calibración de cada ion determinado por cromatografía iónica.

Tabla 4.4.1. Resultados de los iones por cromatografía iónica, se presenta el promedio, desvío estándar, máximo, mínimo y coeficiente de variación. En la última columna se presentan los límites establecidos por normativa uruguaya vigente para agua para consumo humano.

Ion	Media	Desvío estándar	Mínimo	Máximo	CV	UNIT 833:2008
Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	14,9	14,8	1,8	71,1	99,4	250
F ⁻ (mgL ⁻¹)	0,4	0,2	0,0	0,8	43,7	1.5
NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	30,8	18,9	5,8	67,9	61,3	50
SO ₄ ⁻² (mgL ⁻¹)	21,7	72,5	0,1	387,7	333,6	400
HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	308,9	81,4	152,9	507,8	26,3	NA
Na ⁺ (mgL ⁻¹)	50,4	52,8	1,7	257,9	104,9	200
K ⁺ (mgL ⁻¹)	27,1	40,0	0,2	189,0	147,4	NA
Mg ⁺² (mgL ⁻¹)	19,2	7,9	1,0	43,7	41,2	NA
Ca ⁺² (mgL ⁻¹)	55,1	26,9	15,0	144,5	48,8	250

*NA no aplica.

Se consideró la Normativa vigente de requisitos para agua para consumo humano UNIT 833:2008, de manera de evaluar la calidad del agua según dicho uso, en color amarillo fuerte se observa valores obtenidos cuyo nivel se acerca al límite máximo permitido por la normativa y en rojo los valores obtenidos cuyo nivel sobrepasa al permitido por normativa.

4.4.2 Resultados de la validación de Fluoruro en agua subterránea mediante cromatografía iónica en el LAS, Salto.

Una vez optimizadas las condiciones cromatográficas, se procedió a la validación analítica. En esta etapa se determinaron parámetros de desempeño según la aplicación que se pretende dar al método analítico según la Guía Eurachem (Magnusson B. and Ornemark U, 2014).

En la Tabla 4.4.2.2, se muestran los resultados de las cifras de mérito de las características de desempeño seleccionadas para la Validación de fluoruro en agua: rango de trabajo, linealidad, límite de cuantificación, límite de detección, precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y veracidad (porcentaje de recuperación).

Tabla 4.4.2.2 A) Cifras de mérito obtenidas para la metodología para determinación de Fluoruro mediante cromatografía iónica (Cromatógrafo iónico Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System). B) Resultados de Repetibilidad. C) Resultados de Precisión intermedia (entre 2 analistas).

A)

Características de desempeño	Resultados
LOD n=10 (mgL ⁻¹)	0,071
LOQ n=10 (mgL ⁻¹)	0,21
Rango Lineal (mg L ⁻¹)	0,21-200,0
Veracidad (% Recuperación, blancos fortificados, n=10)	97

B)

Repetibilidad	Analista 1 (%RSD)
Nivel [F ⁻] = 0,8 mgL ⁻¹	2,1
Nivel [F ⁻] = 4,0 mgL ⁻¹	0,7
Nivel [F ⁻] = 10,0 mgL ⁻¹	0,6

C)

Precisión intermedia	Analista 1 vs Analista 2 (%RSD)
Nivel [F ⁻] = 0,8 mgL ⁻¹	1,4
Nivel [F ⁻] = 4,0 mgL ⁻¹	2,9
Nivel [F ⁻] = 10,0 mgL ⁻¹	0,1

El rango de trabajo

Se definió previamente el rango de trabajo entre 0,0 - 24 mgL⁻¹, dado que las muestras son agua de pozo y los niveles esperados son generalmente bajos, no superando los 24 mgL⁻¹.

Linealidad

Se realizó una curva de calibración de 5 puntos en el rango de 0,16 – 20 mgL⁻¹, en 3 días diferentes y se procedió a realizar la curva de mejor ajuste mediante Excel, obteniendo un coeficiente de determinación adecuado según la Guía Eurachem: R² mayor a 0,99

Los resultados de las 3 curvas se muestran en ANEXO

Determinación de los límites de detección y de cuantificación

Se realizaron medidas de 10 blancos. En estas condiciones se determinó el promedio y la desviación estándar de las áreas en cada caso. El límite de detección obtenido fue de 0,047 mgL⁻¹ y el límite de cuantificación fue de 0,14 mgL⁻¹.

Determinación de la veracidad (porcentaje de recuperación)

Para la evaluación de la veracidad se trabajó con 10 blancos fortificados en tres concentraciones diferentes (0,8 - 4,0 - 10,0) mgL⁻¹.

Se prepararon 10 soluciones por cada concentración elegida y se calculó el porcentaje de recuperación para cada uno de los niveles de concentración.

Si el porcentaje de recuperación, no arroja un valor satisfactorio comprendido entre un intervalo adecuado, se deberán realizar pruebas estadísticas para evaluar si ese porcentaje se aparta significativamente del 100% y además evaluar la incertidumbre del método, lo que indicaría que existe un sesgo afectando el método, o que la matriz tiene una influencia tal que influye en el resultado final.

Precisión

La reproducibilidad y la repetibilidad de medición representan las dos medidas de precisión que se pueden obtener sobre el método, son medidas de la variabilidad de los resultados.

Repetibilidad

Representa la mínima variación de los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un mismo analista usando el mismo equipo en un período de tiempo corto.

Se trabajó con 10 blancos y 8 soluciones de estándar correspondiente a 3 concentraciones de (0,8, 4,0 y 10,0) mgL⁻¹ de estándar dentro del intervalo de trabajo.

En cada caso se calculó el promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa, ambos resultados obtenidos cumplen con lo establecido en la Guía Eurachem.

Reproducibilidad (Precisión intermedia)

Para la evaluación de la reproducibilidad se trabajó en el mismo laboratorio y bajo las mismas condiciones, con dos analistas y en días diferentes.

Se trabajó con 6 blancos y 6 blancos fortificados elegidos dentro del rango de trabajo.

Se calculó el promedio de los blancos y su desviación estándar.

A los blancos fortificados se les calculó el promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa. Se determinó que los valores estaban dentro de lo establecido por la Guía Eurachem.

4.4.3 Resultados de la validación de Sodio en agua subterránea mediante cromatografía iónica en el LAS, Salto.

Una vez optimizadas las condiciones cromatográficas, se procedió a la validación analítica. En esta etapa se determinaron parámetros de desempeño según la aplicación que se pretende dar al método analítico según la Guía Eurachem (Magnusson B. and Ornemark U, 2014).

En la tabla 4.4.3.2, se muestran los resultados de las cifras de mérito de las características de desempeño seleccionadas para la Validación de sodio en agua: rango de trabajo, linealidad,

límite de cuantificación, límite de detección, precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y veracidad (porcentaje de recuperación).

Tabla 4.4.3.2. A) Cifras de mérito obtenidas en Cromatógrafo iónico Thermo Scientific® Dionex Aquion IC System. B) Resultados de Repetibilidad. C) Resultados de Precisión intermedia (entre 2 analistas).

A)

Características de desempeño	Resultados
LOD n=10 (mgL ⁻¹)	0,071
LOQ n=10 (mgL ⁻¹)	0,21
Rango Lineal (mg L ⁻¹)	0,21 – 200,0
Veracidad con material de referencia (%) (RSD%, n=10)	97

B)

Repetibilidad	Analista 1 (%RSD)
Nivel [Na ⁺] = 8 mgL ⁻¹	1,2
Nivel [Na ⁺] = 40 mgL ⁻¹	1,8
Nivel [Na ⁺] = 100 mgL ⁻¹	1,8

C)

Precisión intermedia	Analista 1 vs Analista 2 (%RSD)
Nivel [Na ⁺] = 8 mgL ⁻¹	2,4
Nivel [Na ⁺] = 40 mgL ⁻¹	3,4
Nivel [Na ⁺] = 100 mgL ⁻¹	2,4

La precisión intermedia se determinó para cada uno de los 3 niveles de concentración elegidos.

El rango de trabajo

El extremo inferior intervalo de trabajo se determinó por el límite de cuantificación (LOQ 0,21 mgL⁻¹). Para poder determinar el extremo superior se tuvo en cuenta lo mencionado en la Guía Eurochem de tomar el último nivel de la curva de calibración 200 mgL⁻¹ + 20%.

Para ello se prepararon soluciones de estándar (mgL⁻¹) 0,2, 0,4, 0,8, 8, 200, 220 y 250

Linealidad

Se trabajó con tres curvas de calibración de 5 puntos realizadas en 3 días diferentes y se procedió a realizar la curva de calibración de mejor ajuste mediante Excel, obteniendo un coeficiente de determinación adecuado según la Guía Eurachem: R^2 mayor a 0,99

Los resultados de las 3 curvas se muestran en ANEXO

Determinación de los límites de detección y de cuantificación

Se realizaron medidas de 10 blancos, correspondientes a la fecha del 18 de mayo del 2023. En estas condiciones se determinó el promedio y la desviación estándar de las áreas en cada caso. El límite de detección obtenido: $LOD = 0,071 \text{ mgL}^{-1}$ y el límite de cuantificación fue de: $LOQ = 0,21 \text{ mgL}^{-1}$.

Determinación de la veracidad y el porcentaje de recuperación

Para la evaluación de la veracidad se trabajó con un material de referencia del LATU: elementos traza en agua, MRC.INO. 101 Lote 002, con un valor nominal de sodio = $18,97 \text{ mgL}^{-1}$.

Se prepararon 10 soluciones de blanco con la adición del material de referencia, se calculó la concentración de cada solución y se determinó el promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa y se determinó % Recuperación (97%).

Los resultados obtenidos fueron adecuados para el método y cumplen con lo sugerido según la Guía Eurachem

4.4.4 Modelación hidroquímica

Los resultados de la modelación hidroquímica mediante el software EasyChem utilizando iones mayoritarios se presentan mediante la construcción de los diagramas de Piper y Shöeller.

Estos diagramas muestran que todas las aguas subterráneas analizadas son del tipo mixto: bicarbonatadas magnésicas y cálcicas. Se puede observar que el agua de los pozos S1, S4, S18 y S19 tienen un corrimiento hacia las aguas de tipo sódica potásica.

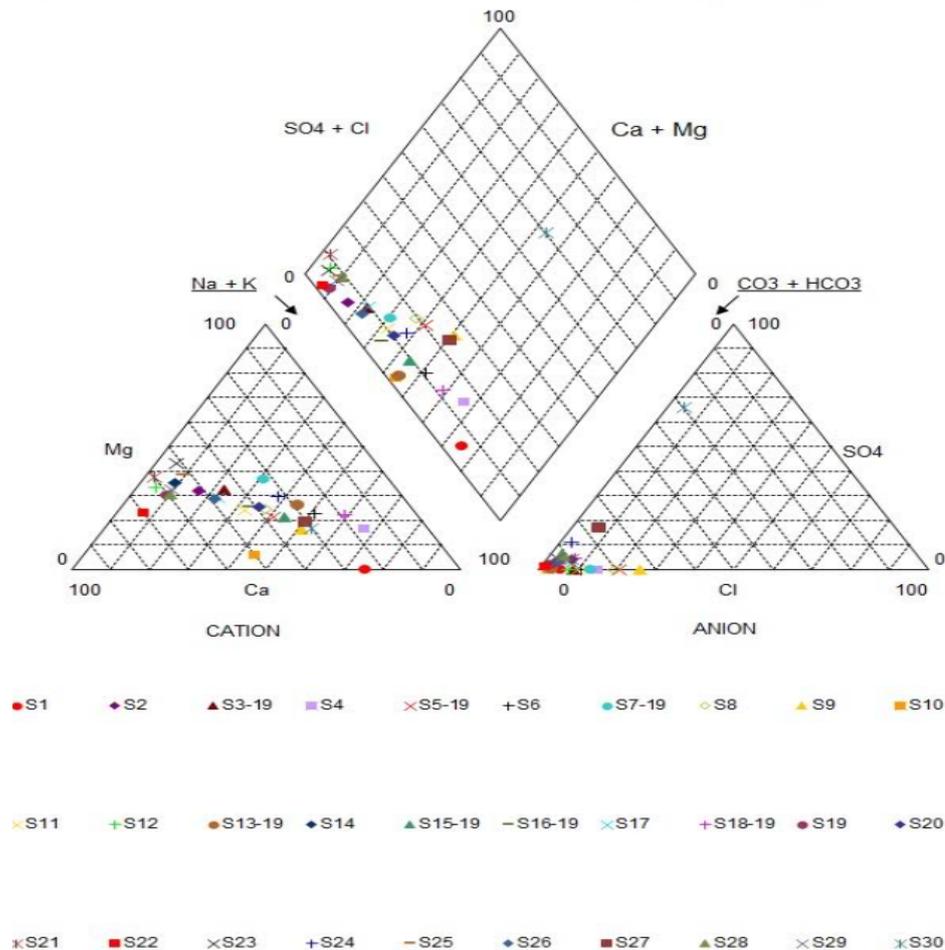


Figura 4.4.4.0 Diagrama de PIPER, distribución de las aguas de pozo según su concentración de iones.

Cada muestra de agua de pozo está representada con un icono geométrico y de diversos colores. La representación sobre ejes logarítmicos de las concentraciones iónicas permite mostrar en un único gráfico, de forma simultánea, análisis en un rango de concentración extremadamente amplio. Este diagrama permite apreciar la evolución hidroquímica de las aguas y establecer su tipo en relación a las facies hidroquímicas.

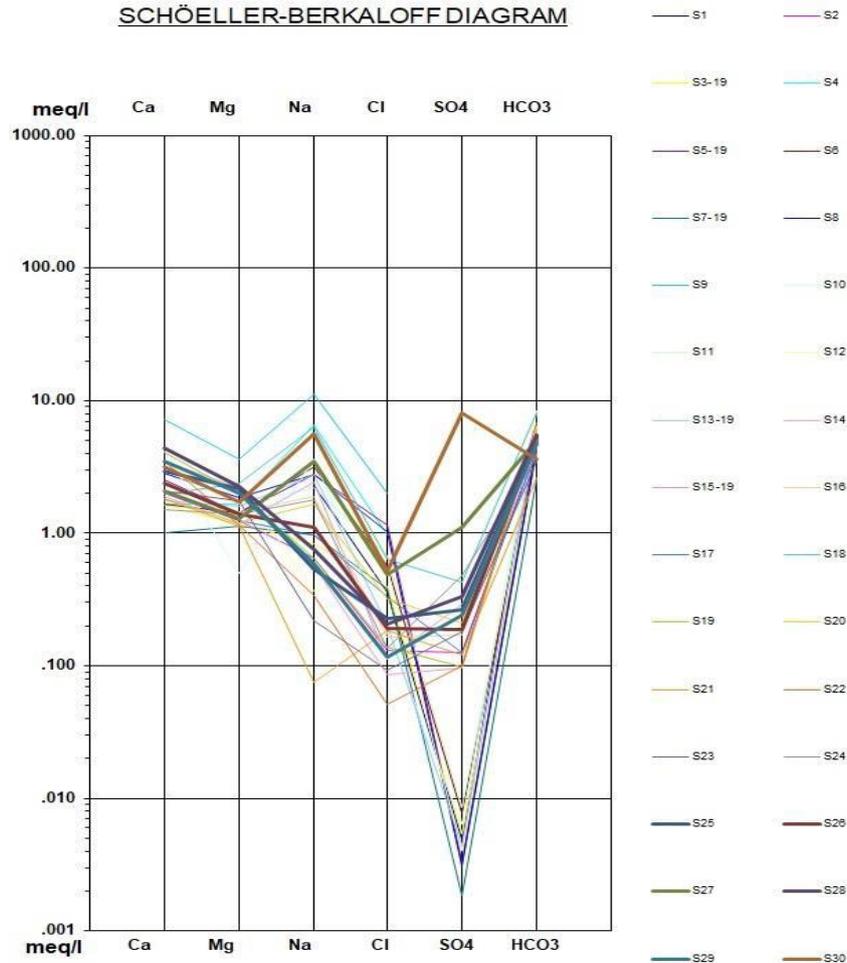


Figura 4.4.4.1 Diagramas de Shöeller - Berkaloff de las muestras de agua colectadas.
Cada muestra de agua de pozo está representada con líneas de diversos colores.

El diagrama de Schoeller - Berkaloff emplea una escala semilogarítmica para representar las concentraciones de iones, con la ventaja de que se pueden visualizar varias muestras. Es apropiado para estudiar la evolución temporal de las aguas en un mismo sitio y su variación composicional en diferentes localidades (Lillo, 2007). Se puede identificar el tipo o facie hidroquímica al que pertenece cada agua en función del catión o anión con mayor concentración, al mismo tiempo que se observa en contenido iónico de las mismas.

En este diagrama se toma en cuenta valores absolutos de las concentraciones de cada ion, está compuesto por varias escalas logarítmicas verticales, correspondientes a los principales iones (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻ y CO₂ libre), graduados de la parte inferior a la superior en unidades de mgL⁻¹. Si bien la escala logarítmica no es apropiada para observar pequeñas diferencias en la concentración de cada ion entre distintas muestras de aguas, sí es

útil para representar en un mismo diagrama aguas de baja y de alta salinidad, y observar la relación entre iones asociada con la inclinación de las líneas.

Por otro lado, se construyó un diagrama de Salinidad (ver Figura 4.4.4.2), en donde se puede evaluar la aptitud del agua subterránea destinada para riego de cultivos. Se utiliza el diagrama tomado del U.S. Salinity Laboratory Staff (1954), donde se relaciona el índice SAR (concentración relativa de sodio con respecto al calcio y al magnesio) y la conductividad eléctrica (en mmhoscm^{-1} a 25°C) del agua, (este valor se obtiene directamente en el campo con un equipo portátil), y se toma como referencia la temperatura del agua a 25°C (Collazo, M., Montaña, J., 2012)

$$\text{SAR} = r\text{Na} / r\text{Ca} + r\text{Mg} / 2 \quad (r = \text{meqL}^{-1})$$

Generalmente deben contener concentraciones bajas de cloruros, sulfatos y los nitratos no deben superar el límite de potabilidad sugerido por la normativa vigente.

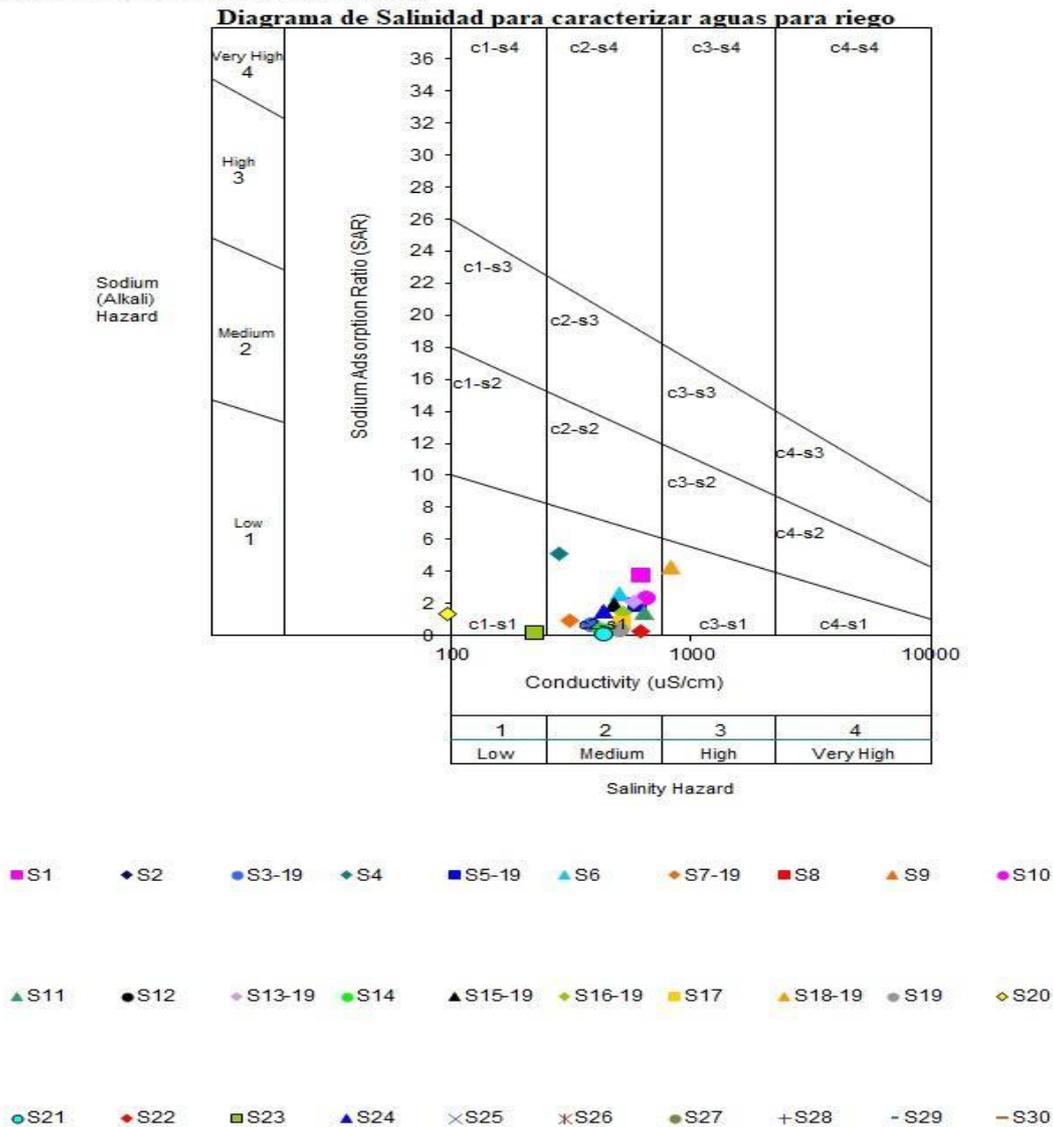


Figura 4.4.4.2 Diagramas de Salinidad para caracterizar aguas para riego. Cada muestra de agua de pozo está representada con un icono geométrico y de diversos colores.

El diagrama de SAR se divide en 16 campos, en el eje de las abscisas (x), se representa la conductividad que se divide en 4 clases: bajo, medio, alto y muy alto; el eje de las ordenadas (y) representa el índice de SAR, dividido también en 4 clases: bajo, medio, alto y muy alto. En la Tabla 4.4.4.3, se observan las clases de aguas correspondientes, según el diagrama de SAR.

C1	Agua de baja salinidad, apta para el riego en todos los casos. Inconvenientes en suelos de muy baja permeabilidad.
C2	Agua de salinidad media, apta para el riego. Cultivos tolerantes a la salinidad.
C3	Agua de salinidad alta, puede utilizarse en suelos con buen drenaje. Cultivos muy tolerantes a la salinidad.
C4	Agua de salinidad muy alta, que en muchos casos no es apta para el riego. Solo debe usarse en suelos muy permeables y con buen drenaje.
S1	Agua con bajo contenido en sodio, apta para el riego en la mayoría de los casos.
S2	Agua con contenido medio en sodio, con cierto peligro de acumulación de sodio en el suelo (especialmente en los de textura fina) y de baja permeabilidad.
S3	Agua con contenido alto en sodio, con alto peligro de acumulación de sodio en el suelo
S4	Agua con contenido muy alto en sodio, no se aconseja para el riego en general

Tabla 4.4.4.3 Clases de aguas correspondiente al diagrama SAR (Imagen tomada de Collazo, M., Montaña, J., 2012).

Según los resultados obtenidos del diagrama (Figura 4.4.2), muestran que todas las aguas presentan un nivel medio – bajo de salinidad y según la relación de absorción de sodio (SAR), haciéndolas aptas para el riego. El agua del pozo S9 se aparta un poco de las demás mostrando un corrimiento hacia una conductividad alta, según el diagrama se considera un agua apta para riego, pero sería conveniente realizar monitoreo frecuente ante posible cambio.

Análisis de estadística multivariada

Matriz de correlación

En la Figura 4.4.4.4, se presentan los resultados obtenidos al realizar la Matriz de Correlación realizada con las variables CE, pH, ORP, sólidos totales disueltos (TSD), Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, alcalinidad, dureza, F⁻, NO₃⁻ y As.

Esta herramienta estadística, permite mostrar cómo se relacionan entre sí las distintas variables elegidas, y como los cambios de una variable pueden afectar a otra variable.

Los resultados indican que existe una correlación relevante entre el As y el F⁻ en un 69%, a su vez el As se correlaciona con el HCO₃⁻ en un 30%, y un 19% con la Dureza y un 19% con la CE. Esto podría estar indicando que a mayor contenido de sólidos disueltos se encontró mayor contenido de As y de F⁻.

El Na⁺ con el Cl⁻ presenta una correlación del 76% y el Ca⁺² tiene una buena correlación con varios iones: Mg⁺² (52%), K⁺ (58%), Cl⁻ (50%), HCO₃⁻ (43%).

El F⁻ se correlaciona en un 43% con la CE, en un 20% con el pH, a su vez la correlación con el Ca⁺² y el Cl⁻ es inversamente proporcional (aproximadamente en un 20%), de igual forma se correlaciona en un 38 y 39 % con el HCO₃⁻ y la dureza.

Análisis de Componentes Principales

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales (sigla en inglés PCA), se presenta en la Figura 4.4.4.4, el gráfico se realizó con las variables: CE, pH, ORP, sólidos totales disueltos (TSD), Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻, alcalinidad, dureza, F⁻, NO₃⁻ y As. Este método de análisis es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la información (número de variables), es decir, ante un banco de datos con muchas variables, el objetivo será reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible. En el gráfico del análisis se puede observar que las aguas de 24 de los 30 pozos están influenciadas por las variables F⁻, As, NO₃⁻, TSD (sólidos totales disueltos), ORP y SO₄⁻²

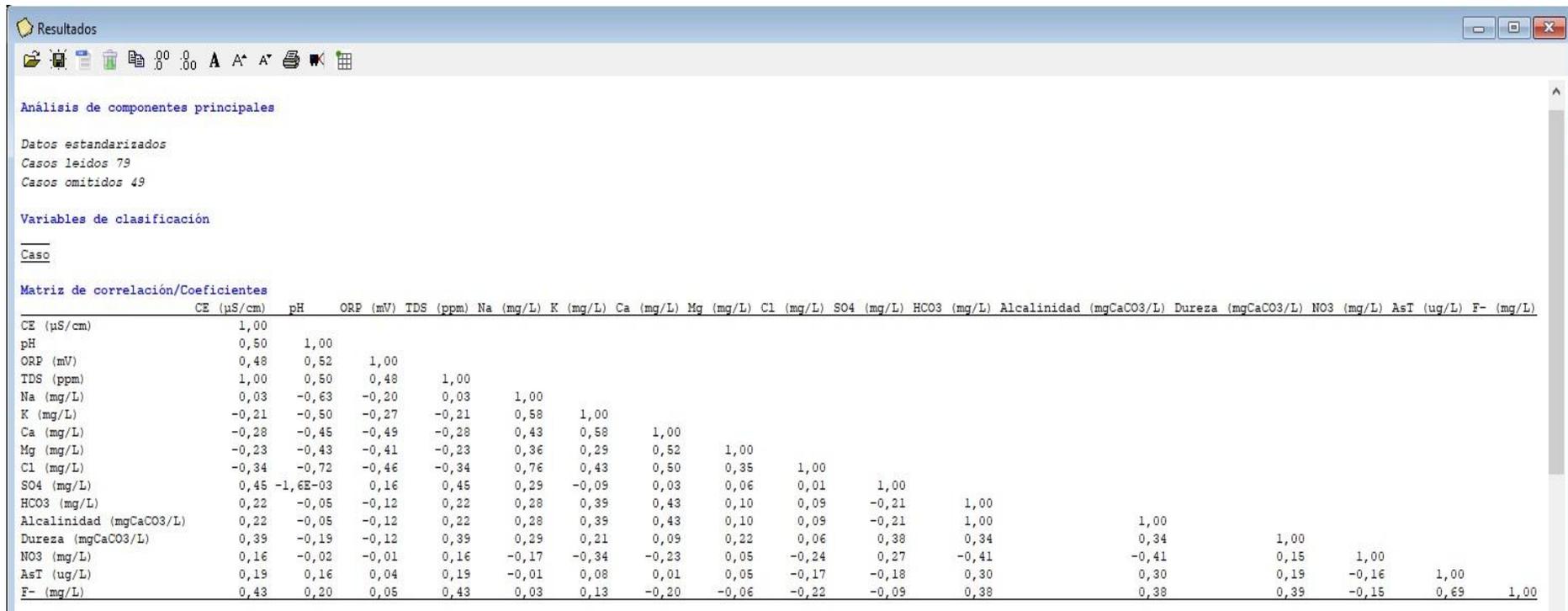


Figura 4.4.4 Resultados de la matriz de correlación.

Se muestran los coeficientes de Pearson para cada par de variables relacionadas, esta matriz permite una disposición ordenada de los coeficientes de correlación elegidos previamente entre pares de variables de un conjunto, de forma que la posición de cada coeficiente de correlación viene dada por las variables que corresponden a la fila y columna correspondiente.

En la Figura 4.4.4.5, se presenta el gráfico de Biplot, que resulta de la combinación lineal de cada auto vector con el valor observado para dicha variable, conforma la componente principal.

Se denomina CP1 (se ubica en el eje de las x), al componente principal con mayor auto valor, o sea el componente principal que explica la mayor variabilidad de los datos, el CP2 (ubicado en el eje de las y), es el componente que explica alta variabilidad, pero esta explicará menos que CP1 y más que CP3. En suma (CP1 + CP2), explicarán el 68% de la variabilidad total de los datos (Luna, L., 2017).

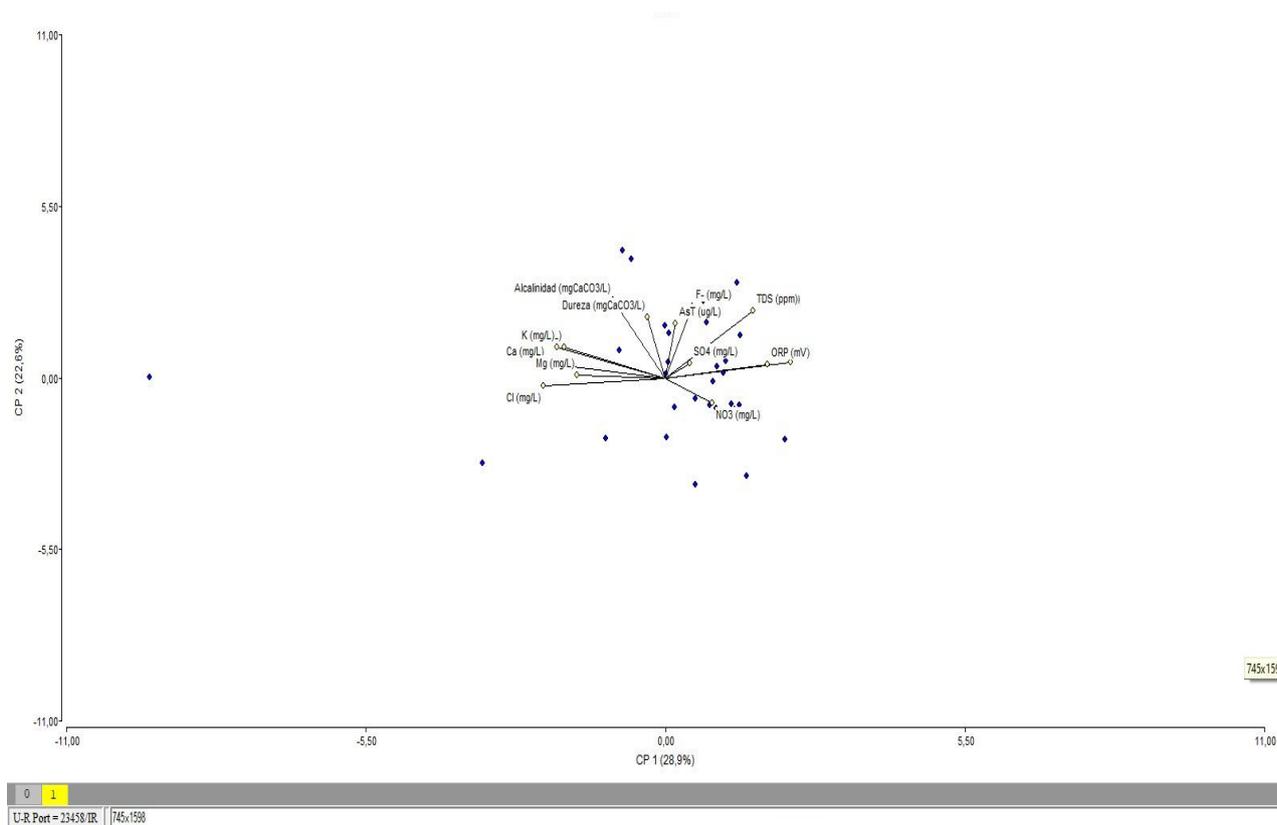


Figura 4.4.4.5 Gráfico Biplot.

Resultados del análisis de componentes principales con las variables seleccionadas para el mismo. Los pozos están representados en color azul.

4.5 Arsénico en agua subterránea.

4.5.1 Resultados de la Validación de arsénico en agua subterránea por Espectroscopia de Absorción Atómica de llama con generación de Hidruros en el LAS, Salto.

Linealidad

Para la curva de calibración se utilizó una muestra de estándar patrón para absorción atómica trazable a SRM de NIST H₃AsO₄ en HNO₃ 0,5 mol/l, 1000 mgL⁻¹. As Certipur® Ord. No. 1197730100, Merck.

Se presentan en ANEXO las tres curvas de calibración para la determinación de As, con blanco de trabajo y cinco estándares de As, concentraciones desde de 1 a 10 μgL^{-1} , en cada caso se obtuvo R^2 mayor a 0,99.

Límite de detección y límite de cuantificación

Se realizaron 10 determinaciones de blancos, en estas condiciones se determinó el promedio y la desviación estándar de las áreas en cada caso.

El límite de detección (LOD) obtenido corresponde a $= 0,29 \mu\text{gL}^{-1}$ y el límite de cuantificación (LOQ) obtenido $= 1,8 \mu\text{gL}^{-1}$.

Determinación de la veracidad (porcentaje de recuperación)

En este caso para evaluar la veracidad, se trabajó con un material de referencia certificado para elementos trazas en agua MRC.INO.101 Lote: 002, con un valor nominal de MR para As $= 9,085 \mu\text{gL}^{-1}$.

Se realizaron 10 determinaciones con este material y posteriormente se calculó el desvío estándar relativo y el porcentaje de recuperación, en ambos casos las cifras obtenidas cumplieron con lo establecido por la Guía Eurachem.

Precisión (RSD%)

Para evaluar la precisión del método analítico, se determinó la reproducibilidad y la repetibilidad de medición.

Repetibilidad (n =10)

Se trabajó con 10 blancos y 6 soluciones de estándar correspondiente a 3 concentraciones de (5,0; 8,0 y 10,0) μgL^{-1} dentro del intervalo de trabajo. En cada caso se calculó el promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa, ambos resultados obtenidos cumplen con lo establecido en la Guía Eurachem.

Reproducibilidad (n =6)

Se trabajó con 6 blancos y con blancos fortificados elegidos dentro del rango de trabajo.

Se calculó el promedio de los blancos y su desviación estándar.

A los blancos fortificados se les calculó el promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa. Se determinó que los valores estaban dentro de lo establecido por la Guía Eurachem

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de las cifras de mérito seleccionadas para la validación de As.

Tabla 4.5.1.2. Resultados de las cifras de mérito de las características de desempeño analizadas para la validación de la determinación de As total en agua por HG-AAS

Características de desempeño	Resultados
LOD (mgL ⁻¹)	0,29
LOQ (mgL ⁻¹)	1,8
Rango Lineal (mg L ⁻¹)	1,8- 24,0
Veracidad con material de referencia (%) (RSD%,)	102

Tabla 4.5.1.3 Resultados de cifras de mérito de A) repetitividad y B) precisión intermedia, realizada por dos analistas diferentes con blancos fortificados.

A)

Repetibilidad	Analista 1 (%RSD)
Nivel [As] = 5,0 ugL ⁻¹	2,3
Nivel [As] = 8,0 ugL ⁻¹	2,2
Nivel [As] = 10,0 ugL ⁻¹	0,9

B)

Precisión intermedia	Analista 1 vs Analista 2 (%RSD)
Nivel [As] = 5,0 ugL ⁻¹	5,5
Nivel [As] = 8,0 ugL ⁻¹	1,8
Nivel [As] = 10,0 ugL ⁻¹	0,8

4.5.2 Conclusiones parciales de la Validación de arsénico.

Se validó el método para la determinación de As total en muestras de agua mediante espectrometría de absorción atómica de llama por generación de hidruros en el equipo Perkin Elmer Pinnacle 900F con módulo FIAS 100.

La metodología validada de acuerdo a la Guía Eurachem permitió obtener resultados adecuados para la determinación de As total por espectrometría de absorción atómica de llama con generación de hidruros en agua subterránea del Uruguay.

Solo una muestra (S13-2019) supero el máximo nivel de la curva de calibración durante el primer muestreo ($41.7 \mu\text{gL}^{-1}$) cuando el pozo aún no había sido intervenido, y esta muestra fue analizada en Facultad de Química, realizándole una dilución al octavo. Durante el segundo muestreo se constató que ese pozo presentaba a la salida una planta potabilizadora denominada UPA, se analizaron los niveles de As y resultaron cercanos a $10 \mu\text{gL}^{-1}$

Además, se pudo realizar una comparación con los resultados de As obtenidos en el laboratorio LAS luego de haber realizado la validación del método y un nuevo muestreo de las aguas en el 2023, con los resultados procesados en Facultad de Química en el año 2021. La tabla con los resultados y las diferencias obtenidas en ambos se muestra en ANEXOS, se puede observar que un pozo (S10), es el que obtiene una máxima diferencia ($6,7 \mu\text{gL}^{-1}$).

Cabe destacar además que las muestras son procesadas en laboratorios y equipos diferentes, ambos con métodos validados, y con una diferencia de 2 años en los muestreos, lo que implica que las condiciones ambientales han variado, en algunos casos (muestra S13), ese pozo ha sido intervenido con una UPA, pero igualmente, se puede observar que los resultados obtenidos son confiables.

Esto demuestra la importancia de realizar monitoreos continuos de las aguas de pozos, ya que las variaciones ambientales y de usos de esas aguas, varían las concentraciones de los componentes presentes en las mismas.

4.5.3 Resultados de las determinaciones de As en Facultad de Química

Como se mencionó anteriormente debido a la demora en la llegada de la celda de cuarzo para el equipo de Absorción atómica de llama con generación de hidruros (Perkin Elmer 900F, con modulo FIAS 100) existente en el LAS de Salto, se decidió que los niveles de arsénico total (As) de las muestras colectadas, se determinaran mediante Horno de grafito en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Química Montevideo con una metodología ya validada de dicho laboratorio. Además, con el objetivo de adquirir destreza y conocimientos generales de absorción atómica de llama con generación de hidruros, se seleccionaron algunas muestras para realizar su determinación mediante esta última técnica mencionada utilizando otra metodología validada en el en el Laboratorio de CEQUIMTOX de Facultad de Química, Montevideo.

Determinaciones mediante ETAAS

Se utilizó el equipo THERMO Ice 3000 series- AA ESPECTROMER.

Esta metodología validada en la Facultad de Química tiene límite de detección de $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$, límite de cuantificación de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ y rango lineal entre $1,7$ y $20 \mu\text{g L}^{-1}$

La curva de calibración se presenta en la Figura 4.5.3.1 y en la Tabla 4.5.3.2, se observan los valores de la señal obtenida en el equipo al medir concentraciones del estándar de As utilizadas

Concentración Std As μgL^{-1}	Señal Equipo (absorbancia)
0,000	-0,0009
10,330	0,04015
20,678	0,08904

Tabla 4.5.3.1 Concentraciones de As utilizadas en la curva de calibración

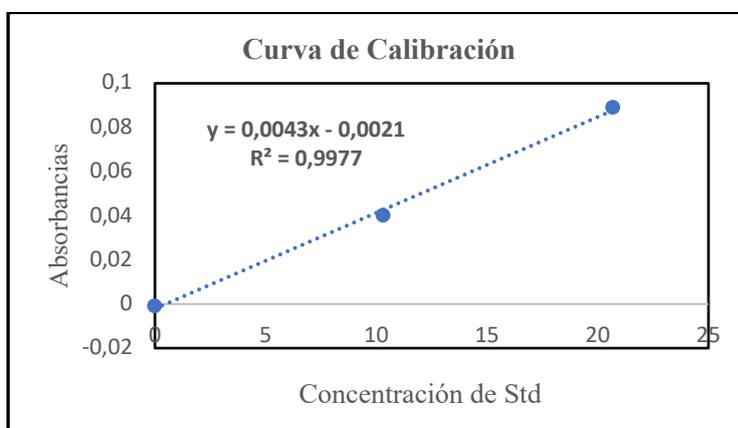


Figura 4.5.3.1 Curva de calibración de As equipo THERMO Ice 3000 series- AA ESPECTROMER. Long. de onda de trabajo: $193,7\text{nm}$

Los resultados de niveles de As total de las muestras colectadas que se determinaron en el Laboratorio de Química Analítica de Facultad de Química en el equipo THERMO Ice 3000 series- AA ESPECTROMER mediante la metodología de espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica se presentan en la tabla 4.5.3.3

Tabla 4.5.3.2 Resultados As total en agua de las muestras en EQUIPO THERMO Ice3000 series- AA ESPECTROMETER. Valores mayores a 20 μgL^{-1} coloreados de rojo; valores mayores a 10 coloreados de naranja y valores mayores a 8 de amarillo)

ID	As total (μgL^{-1})	ID	As total (μgL^{-1})
S1	8,1	S16	9,6
S2	3,8	S17	5,8
S3	7,0	S18	6,1
S4	<1,7	S19	9,5
S5	5,9	S20	5,8
S6	4,4	S21	6,2
S7	2,8	S22	4,1
S8	4,7	S23	< 0,5
S9	5,9	S24	4,7
S10	15,8	S25	8,0
S11	6,8	S26	10,2
S12	4,2	S27	2,5
S13	41,7	S28	6,1
S14	8,9	S29	2,5
S15	2,2	S30	< 0,5

De los 30 pozos muestreados, se observa que 3 pozos (S10, S13 y S26) presentan niveles de arsénico que superan los 10 μgL^{-1} , y en particular se destaca el S13 con un valor bastante elevado, incluso mayor a 20 μgL^{-1} y 5 pozos presentan niveles de arsénico mayores o iguales a 8 μgL^{-1} (S1, S14, S16, S19 y S25). Estos últimos presentan niveles cercanos a 10 μgL^{-1} lo que lo hacen interesante para un monitoreo frecuente, de manera de estudiar si surgen cambios por el uso del pozo, condiciones de cambio climático extremo como sequías prolongadas o posible contaminación.

Determinaciones mediante HG AAS

Como se mencionó anteriormente, con el objetivo de adquirir destreza y conocimientos de espectrometría de absorción atómica de llama con generación de hidruros, se seleccionaron algunas muestras y se determinó arsénico mediante una metodología validada para aguas en el CEQUIMTOX: Esta metodología validada tiene límite de detección de 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, límite de cuantificación de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ y rango lineal entre 1,5 y 12 $\mu\text{g L}^{-1}$

Se seleccionaron 6 muestras con concentraciones altas, medias y bajas de As, en la mayoría de las muestras a analizar se realizaron diluciones para contemplar el rango de trabajo de la metodología mediante HG-AAS.

Se realizó una curva da calibración de 5 puntos (0; 2,5; 5,0; 8,8; 12,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) y la ecuación obtenida fue: $A = 0,0170 C + 0,0234$ con un $r^2 = 0,9959$.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 4.5.3.4. comparados con los resultados obtenidos mediante ETAAS.

Tabla 4.5.3.3 Niveles de As medidos en los dos instrumentos utilizados, con sus respectivos LOD.

	Metodología HG-AAS (equipo VARIAN 55B)	Metodología ETAAS (EQUIPO THERMO Ice3000 series- AA ESPECTROMETER)
LOD (μgL^{-1})	0,50	0,50
LOQ (μgL^{-1})	1,5	1,7
Rango lineal (μgL^{-1})	1,5 – 12	1,7 - 20
ID	As total (μgL^{-1})	As total (μgL^{-1})
S 10	12,3	15,8
S 13	41,2	41,7
S 16	6,7	9,6
S 19	6,2	9,5
S 21	3,4	6,2
S 25	6,7	8,0

En algunos resultados hubo muy buena concordancia entre los valores obtenidos mediante ambas metodologías (muestras 10, 13 y 25) mientras que para otras muestras las diferencias de valores obtenidos fueron un poco más altas, pero adecuadas teniendo en cuenta las incertidumbres de las metodologías utilizadas y que para el caso de hidruros fue realizada una única réplica.

4.6 Evaluación de calidad de agua para consumo humano y posible riesgo a la salud humana.

En una primera instancia, para evaluar la calidad para consumo humano de las aguas subterráneas muestreadas y analizadas en esta tesis, se comparó el resultado de cada parámetro con los requisitos nacionales para ello que recoge la norma UNIT 833:2008.

En la Tabla 4.6.0 se muestran los resultados completos de los parámetros determinados a lo largo de este trabajo, los que se determinaron en el sitio de muestreo al momento que se colectó la muestra de agua, los que se determinaron posteriormente en el laboratorio, En la primera fila de la tabla se colocaron los valores de referencia de cada parámetro según lo establece la norma UNIT 833:2008.

Teniendo en cuenta los requerimientos de esta norma, se destaca que más de la mitad de las muestras no cumplen el requerimiento de dureza, en 12 pozos las aguas superan los límites máximos permitidos por la normativa ($500 \text{ mgCaCO}_3\text{mL}^{-1}$) y en 10 pozos están cercanos a ese valor, lo que indica que en general son aguas denominadas duras. En otras 4 muestras de aguas, los valores de nitratos están por encima de los valores máximos permitidos por normativa vigente de 50 mL^{-1} y en 3 muestras los valores están cercanos a ese valor. Con respecto a las concentraciones de As, tres muestras superan los máximos establecidos por normativa de $10 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ y en 4 muestras las concentraciones de As se encuentran muy cerca al valor máximo establecido.

Tabla 4.6.0. Resultados globales de los parámetros de calidad de agua analizados (*NA: no aplica; ND: no detectable)

	Profundidad del Pozo (m)	T (°C)	pH	CE (μScm^{-1})	ORP (mV)	Eh (mV)	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Alcalinidad (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	Dureza total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	As total (μgL^{-1})	ICA	Condición de la calidad
VMP UNIT 833:2008		NA	6,5-8,5	2000	NA	NA	250	50	400	200	NA	NA	NA	NA	NA	500	20*		
S1	64	22,4	7,11	619	146,9	361,0	12,9	ND	0,2	52,6	93,5	ND	15,0	307,2	374,7	549,3	8,1	39	Buena
S2	23	23,0	7,47	504	222	426,0	4,6	23,0	6,1	14,9	14,5	15,1	40,3	225,7	275,3	479,4	3,8	30	Buena
S3	37	25,1	6,80	385	196,5	400,5	14,0	5,8	0,3	19,1	13,8	14,3	32,3	200,6	244,7	359,5	7	30	Buena
S4	6	ND	7,11	283	135,4	339,4	34,4	ND	ND	68,7	1,1	1,0	95,4	275,8	336,5	NaN	1,6	12	Excelente
S5	28	23,6	7,31	597	174,9	378,9	41,2	ND	0,2	63,5	1,6	17,2	50,6	225,7	275,3	489,4	5,9	33	Buena
S6	49	22,2	7,65	503	162,4	366	20,3	56,0	0,4	73,6	0,8	17,4	32,9	238,2	290,6	359,5	4,4	40	Buena
S7	22	22,7	8,05	310	181,7	386	13,6	6,1	0,1	22,2	0,8	13,7	20,2	125,4	153,0	229,7	2,8	17	Excelente
S8	NS	21,9	7,43	523	ND	ND	36,4	57,2	0,1	64,4	1,4	22,3	56,9	223,2	272,3	589,2	4,7	47	Pobre
S9	NS	19,8	7,26	519	ND	ND	71,1	ND	ND	257,9	199,0	43,7	144,5	288,4	351,8	539,3	5,9	44	Pobre
S10	20	22,2	6,93	651	185,7	390	6,2	12,3	0,3	83,2	101,1	6,0	82,2	416,2	507,8	589,2	15,8	57	Muy pobre
S11	38	22,6	7,35	639	148,7	253,0	24,2	23,0	0,4	51,0	1,2	20,0	59,7	300,9	367,1	609,2	6,8	44	Pobre
S12	NS	20,7	7,82	519	ND	0,0	19,1	ND	0,2	8,4	28,8	28,9	87,3	319,7	390,0	519,3	4,2	29	Buena
S13	34	21,7	8,19	573	214	418,0	7,3	6,2	0,2	63,3	14,8	19,2	35,1	275,8	336,5	479,4	41,7	93	Muy pobre
S14	30	22,1	6,90	426	193,9	218,0	3,1	26,5	4,6	13,2	27,8	26,9	70,4	288,3	351,7	399,5	8,9	40	Buena
S15	17	22,3	7,34	475	168,2	372,0	4,0	32,5	14,1	56,3	14,3	14,3	38,2	200,6	244,7	419,5	2,2	32	Buena
S16	32	22,5	7,49	523	158,5	362,0	5,8	23,6	8,2	43,7	0,2	17,5	46,3	250,7	305,9	489,4	9,6	44	Buena
S17	30	22,1	7,51	513	ND	0,0	11,9	42,4	6,0	22,4	14,2	15,0	40,7	213,1	260,0	499,3	5,8	41	Buena
S18	58	22,1	6,68	827	178,2	382,2	22,8	7,4	20,3	144,4	14,1	28,8	39,3	401,2	489,4	569,3	6,1	42	Buena
S19	20	21,3	6,90	506	ND	ND	4,9	22,1	4,7	14,9	28,6	24,5	81,4	300,9	367,1	479,4	9,5	43	Buena
S20	18	23,7	6,89	96	184,3	388	11,5	28,9	10,2	37,9	16,1	14,5	36,5	225,7	275,3	439,4	5,8	34	Buena
S21	NS	23,3	8,15	433	187,8	392	6,6	67,9	5,8	1,7	13,5	13,8	36,8	131,6	160,6	469,4	6,2	46	Pobre
S22	50	21,5	8,15	615	259	463	1,8	6,4	4,8	7,8	44,1	14,0	69,6	338,5	413,0	629,2	4,1	32	Buena
S23	25	23,0	7,25	220	192	396	3,3	18,0	8,7	5,0	27,9	21,1	41,8	175,5	214,1	149,8	0,6	13	Excelente
S24	20	22,6	6,79	434	189,6	293,6	4,8	33,7	23,0	41,2	13,9	17,0	30,2	188,1	229,4	439,4	4,7	36	Buena
S25	60	21,9	7,88	587	167,2	371,2	8,0	47,1	12,6	12,5	28,5	26,4	58,3	250,7	305,9	269,6	8	41	Buena
S26	10	21,6	7,96	585	160,3	364,3	6,8	38,1	8,9	25,5	14,2	17,0	48,1	263,3	321,2	559,3	10,2	49	Pobre
S27	11	22,7	6,90	678	196,5	400,5	17,3	66,4	52,9	81,0	15,1	15,7	41,3	250,7	305,9	509,3	2,5	46	Pobre
S28	15	21,8	7,92	608	83	287	7,3	38,8	16,1	17,3	28,3	27,2	87,5	275,8	336,5	569,3	6,1	46	Pobre
S29	23	24,0	7,06	385	171,7	375,7	4,2	33,1	11,7	13,5	28,3	24,1	70,3	238,2	290,6	339,6	2,5	29	Buena
S30	9	22,8	6,67	959	197,7	401,7	18,5	47,5	387,7	130,0	13,3	21,0	63,2	181,8	221,8	759	0,7	59	Muy pobre

4.6.1 Índice de calidad del agua

Por medio del índice de calidad del agua (ICA) se puede realizar un análisis general de la calidad del agua destinada al consumo humano en diferentes niveles y evaluar la vulnerabilidad del cuerpo de agua frente a posibles amenazas. Como fuera mencionado en 3.6, para evaluar la calidad del agua subterránea para consumo humano se consideró la norma UNIT 833:2008 tomando como referencia lo mencionado y todas las propuestas reportadas en el índice de calidad de Kumar y colaboradores (Kumar *et al.*, 2019).

Los resultados para la construcción del índice ICA se muestran en la Tabla 4.6.1.1. Una vez que se definieron los parámetros a considerar para la confección del índice, se les asignó un Peso del 1 al 5 de acuerdo a las características del agua y de acuerdo a lo reportado por Ravikumar *et al.*, (2013), Kumar *et al.* (2019), y Alvareda *et al.* (2019). Se aclara para esta Tesis, que el resultado del ICA para cada pozo es aproximado y orientativo, ya que el calculado por Kumar atiende a una zona de estudio ubicada en la ciudad de Chamba, en el estado de Himachal Pradesh, al noroeste del Himalaya, India; lo conveniente sería elaborar un índice para la zona de estudio de esta Tesis. Esto se proyecta a futuro como perspectiva. Como dato importante según los resultados de la caracterización hidroquímica del apartado 4.5.5, son aguas de dureza de media a alta, salinidad baja y con niveles de As, NO₃⁻, SO₄⁻² medios, (según resultados de laboratorio).

Tabla 4.6.1.1 Pesos y pesos relativos asignados a cada parámetro.

Parámetro	Peso	Peso relativo
CE	3	0,081
Dureza	4	0,108
Cl ⁻	3	0,081
F ⁻	3	0,081
NO ₃ ⁻	4	0,108
SO ₄ ⁻²	4	0,108
Na ⁺	2	0,054
Ca ²⁺	3	0,081
As	5	0,135

En ANEXO 3, se muestran los resultados de los índices obtenidos para calcular el valor de ICA. De acuerdo con los resultados se determinó lo siguiente:

-Valores de ICA < 20, se definen aguas de excelente calidad, lo que indica que son aguas que pueden ser utilizadas para consumo humano sin que produzcan algún riesgo en la salud.

- 20 < ICA >40 calidad buena, también son aguas que pueden ser utilizadas para el consumo humano, pero que se aconseja a los propietarios de esos pozos, realicen un seguimiento de sus componentes de esas aguas por lo menos una vez al año.

- 40<ICA>50 calidad pobre, se aconseja que esas aguas si bien pueden ser utilizadas para la producción y para los animales, pero que en lo posible no sean utilizadas para consumo humano directo: bebidas o elaboración de alimentos, además se aconseja que realicen seguimientos de las concentraciones de los componentes de esas aguas y si varían.

- 50> ICA calidad muy pobre, directamente se aconseja a los propietarios de esos pozos que no utilicen esas aguas para consumo propio y/ o animales y en lo posible busque soluciones para controlar las concentraciones de los componentes de esas aguas, como por ejemplo la utilización de algún filtro o UPAS.

Según los resultados del ICA (Tabla 4.6.1.2) se puede decir que el 10% de los pozos analizados presentaron una calidad del agua excelente, 53% son de buena calidad, 27% presentan una calidad de agua pobre, esto significa que por lo menos existe un parámetro de los seleccionados que no se encuentra dentro de las concentraciones que exige la normativa para consumo humano y un 10% restante presenta una calidad muy pobre, esto significa que más de un parámetro seleccionado no se encuentra dentro de las concentraciones que exige la normativa vigente.

En la siguiente tabla 4.6.1.2, se muestra resultados globales de las aguas de pozos analizadas con la caracterización hidroquímica, formación geológica y la evaluación del ICA obtenido para consumo humano.

Tabla 4.6.1.2 Valores totales de ICA para cada agua de pozo analizada, tipo de aguas según la caracterización de iones mayoritarios, formación hidrogeológica de origen, la evaluación de la calidad del agua para consumo humano.

ID	Valor ICA	Tipo	Formación de su origen hidrogeológico	Evaluación
S1	39	Sódica- potásica	Arapey	Buena
S2	30	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Buena
S3-2019	30	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Buena
S4	19	Sódica- potásica	Salto-Fray Bentos	Excelente
S5-2019	33	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Fray Bentos	Buena
S6	40	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S7-2019	17	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Excelente
S8	22	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Buena
S9	18	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Excelente
S10	57	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Muy pobre
S11	44	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S12	28	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Buena
S13-2019	93	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey/Guichón	Muy pobre
S14	40	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S15-2019	32	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Buena
S16-2019	44	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S17	41	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S18-2019	42	Sódica - potásica	Arapey	Pobre
S19	43	Sódica- potásica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S20	34	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Fray Bentos	Buena
S21	46	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Pobre
S22	32	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Buena

S23	13	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Excelente
S24	36	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Buena
S25	41	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Pobre
S26	49	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Pobre
S27	46	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Pobre
S28	46	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Arapey	Pobre
S29	29	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Buena
S30	59	Mixta: bicarbonatada magnésica- cálcica	Salto-Fray Bentos	Muy pobre

Los resultados generales del análisis de los pozos realizados en esta tesis se presentan de forma global en la tabla 4.6.1.3, la cual muestra los valores totales del Índice de Calidad del Agua (ICA) para cada muestra de agua de pozo analizada. Además, se incluye la clasificación del tipo de aguas según la caracterización de iones mayoritarios, la formación hidrogeológica de origen y la evaluación de la calidad del agua para consumo humano.

En la mayoría de los pozos las aguas tienen una dureza mayor a los límites sugeridos por la normativa vigente (UNIT 833:2008), por lo que se consideran aguas del tipo duras. Según la OMS el consumo de aguas con estas características a priori no implica un riesgo para la salud humana, este organismo desde 1950 viene realizando seguimientos epidemiológicos sobre los beneficios del consumo de aguas con un alto porcentaje de iones Ca y Mg contribuye a la disminución de enfermedades cardiovasculares (Gutiérrez, M. 2006).

A nivel de Uruguay, mediante una búsqueda bibliográfica previa no se han encontrado reportes publicados sobre estudios en población consumidora de agua de pozo sin previo tratamiento y que presente valores de dureza por encima de lo recomendado por normativa (500 mgL^{-1}), relacionados al posible riesgo de generar problemas de litiasis por el consumo de este tipo de aguas.

Con respecto al uso de aguas consideradas duras en la producción agrícola, se han visto que puede provocar algunos problemas en los cultivos, que son sensibles a este tipo de aguas y sobre todo en la utilización de algunos fertilizantes (Agroproductores.com, 2017).

Por otro lado, se pudo comparar los resultados de las encuestas realizadas a los propietarios de los pozos de aguas muestreados y la calidad de las mismas obtenidas por el ICA, (tabla

se muestra en ANEXO 2), de los 30 pozos, 27 propietarios utilizan las aguas provenientes de sus pozos para todas las actividades (personales y producción), solo un propietario usa filtro, otro pozo está intervenido con una UPA, pero previo a conocer los valores elevados de As, la utilizaban para consumo, el otro pozo donde el agua no se consume pertenece a un establecimiento industria que se dedica al curado de madera.

Se puede concluir que el monitoreo de las aguas es importante, sobretodo porque son pozos particulares donde OSE no tiene ingerencia, además que los propietarios conozcan cual es la calidad de las aguas que utilizan y los potenciales riesgos que pueden causar en la salud humana el consumo de aguas de calidad pobre o muy pobre.

Por otra parte, para una mejor discusión de los resultados, se elaboró una figura superponiendo los pozos en el espacio y el mapa de formaciones hidrogeológicas de Borrero *et al.*, 2024. En la figura 4.6.1, se muestra la información sobre de cual formación geológica captan aguas cada uno de los pozos

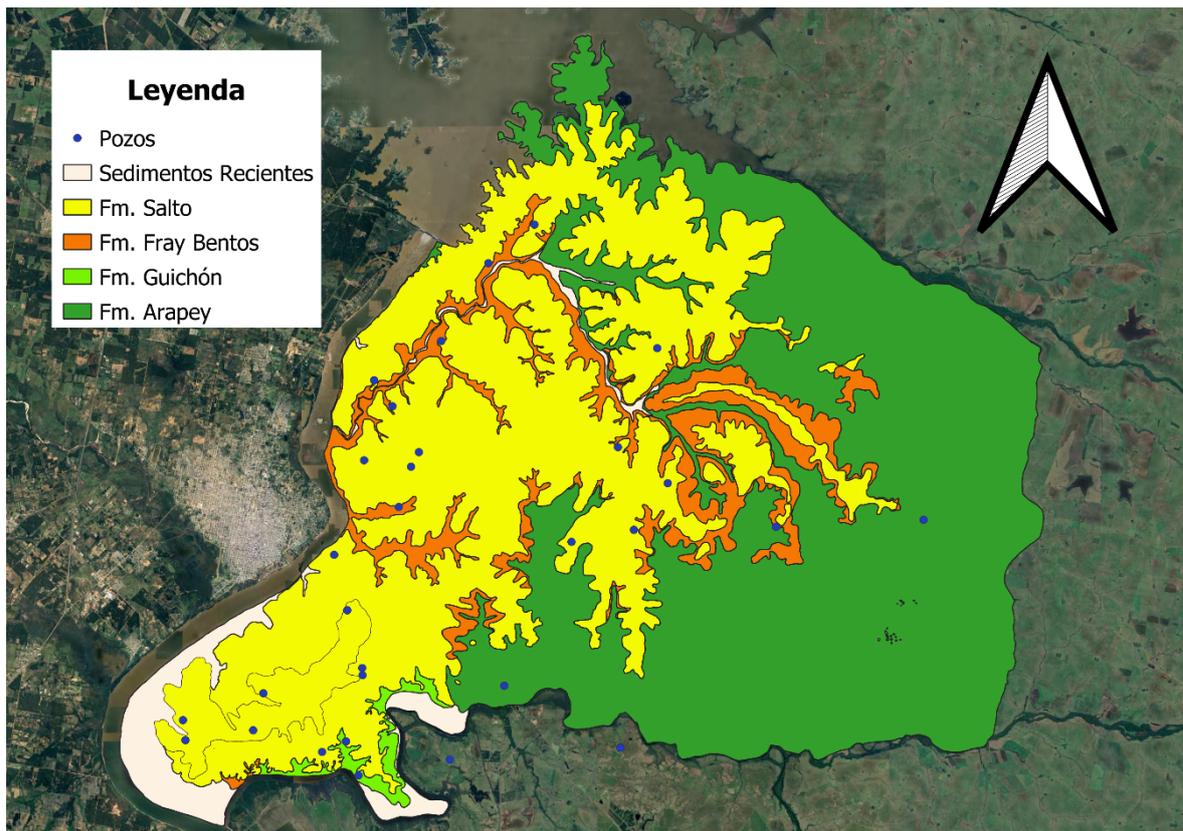


Figura 4.6.1. Mapa mostrando la ubicación de los pozos como puntos en color azul, superponiendo la imagen extraída de Borrero *et al.*, 2024 sobre las formaciones geológicas del sitio de estudio.

En la Figura 4.6.1, se observa que hay 10 pozos que captan agua únicamente de la formación Arapey, 16 pozos que captan agua tipo mezcla de las formaciones Salto-Fray Bentos y 2 pozos que captan únicamente de la formación Fray Bentos.

4.7 Evaluación de los niveles de As según la geografía y formación geológica de la zona.

Los niveles de arsénico detectados estuvieron en el rango de 0,50 a 41,7 μgL^{-1} .

Los pozos que superaron el nivel máximo recomendado por normativa ($10 \mu\text{gL}^{-1}$) fueron los S10, S13, y S26 (en color bordeaux), se los ubica en una región denominada Corralitos del departamento de Salto, en donde aflora la Formación Arapey según Figura 4.6.1

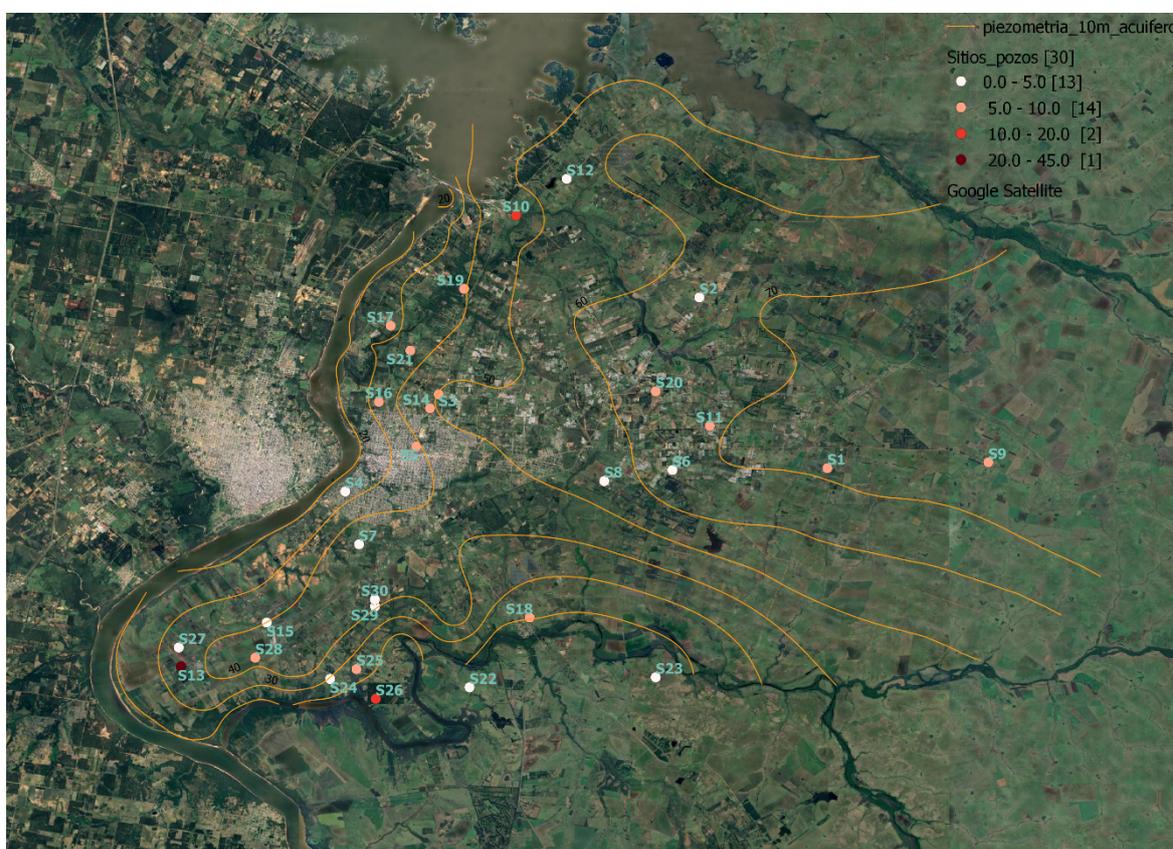


Figura 4.7.1. Sitios de los pozos estudiados en el Departamento de Salto y los niveles de arsénico respectivos coloreados en un gradiente de rojos, de menor a mayor intensidad según sea nivel menor a $5 \mu\text{gL}^{-1}$ en blanco, de 5 a $10 \mu\text{gL}^{-1}$ rosado, de 10 a $20 \mu\text{gL}^{-1}$ rojo y mayores de $20 \mu\text{gL}^{-1}$ bordeaux. Modificación del mapa en QGIS versión 3.18.2 extraído del Proyecto (ANII-FMV San Antonio 2020, Alvareda *et al.*, 2024)

Los resultados son similares a los obtenidos por Alvareda *et al.*, 2024 (en revisión). En la zona de Corralitos, que posee un alto impacto de actividades agrícolas, y donde sus suelos

han sido trabajados para cultivos hortifrutícola desde hace más de 20 años (Alvareda et al., 2024), se puede estimar que por la mencionada actividad que la presencia de estas concentraciones de As puedan relacionarse al uso prolongado de agroquímicos (pesticidas, herbicidas, etc) cuyas formulaciones contuvieran sales arsenicales.

Los resultados de pozos S1, S14, S16, S19 y S25 (en color rojo), se encuentran cercanos al nivel máximo recomendado por normativa ($10 \mu\text{gL}^{-1}$), por este motivo, se deberían monitorear con alguna frecuencia anual por si existe posibilidad de variaciones de los mismos. Estos pozos están ubicados en las zonas denominadas Tropezón (S1) Colonia Osimani (S14 y S19), Ayuí (S16) y Corralitos (S25) y estarían captando agua de la Formación Arapey.

Tomando en cuenta los resultados presentados en la Tabla 4.6.0 los niveles de As mayores a $10 \mu\text{gL}^{-1}$ no presentan un único origen en cuanto a la formación hidrogeológica (acuífero), lo que indica a priori que las concentraciones de As en las aguas subterráneas no se ajusta a un solo tipo de formación geológica.

El agua subterránea es un recurso natural importante para el ciclo de vida humano por su calidad bacteriológica y porque regularmente es mejor fuente de agua potable. A pesar de que siempre se la consideró como el agua más “limpia”, algunos componentes asociados a la calidad del agua según el uso, pueden verse modificados debido a varios factores como ser cambios en la química del agua impulsados por diversos procesos geológicos, fenómenos de cambio climático como sequías extremas, aumento en los caudales de uso y las actividades antropogénicas.

En cuanto a las actividades antropogénicas posibles generadoras de contaminación, a través de observaciones visuales en las zonas de muestreo se constató la presencia en cercanías con el vertedero municipal, algunos vertidos de efluentes agrícolas, domésticos e industriales. Si bien en este proyecto no relevó información sobre el uso de agroquímicos diversos, se pudo constatar en el sitio al momento de la colecta de agua que determinados predios aplicaban agroquímicos y otros productos en suelo o cultivos, los cuales son lixiviados y cuyo destino final de sus efluentes podrían alcanzar los cursos de agua superficiales y subterráneos en dichas zonas.

CAPÍTULO V – Conclusiones y Perspectivas

La investigación presentada en esta Tesis de Maestría permitió obtener información relevante y ampliar el conocimiento sobre la química del agua subterránea en el Acuífero Salto Formación Arapey localizado en el Departamento de Salto ubicado en el litoral norte de Uruguay, usado para consumo humano y riego. Siendo uno de los acuíferos más importantes del país que abastece a las zonas hortícolas intensivas más importantes de Uruguay, como lo es el denominado “cinturón hortifrutícola”.

Según los antecedentes recabados, se conoce que la demanda de agua en esta zona rural del país se cubre en su mayor parte mediante perforación privada y sus usos son riego, consumo poblacional, animal, control de heladas y recreativo.

En el marco de esta tesis, se realizó un muestreo de aguas de 30 pozos, se caracterizaron las aguas desde el punto de vista de sus iones, se realizó el análisis de parámetros fisicoquímicos, químicos, se modeló de manera hidroquímica y se determinaron niveles de arsénico mediante dos métodos diferentes (HG-AAS y ETAAS). Éstas acciones ampliaron el conocimiento sobre la química del agua, así como el desarrollo y validación de metodologías analíticas nuevas para la sede Salto del CENUR LN.

La importancia de la Validación de los Métodos analíticos para la Determinación de arsénico mediante Espectroscopia de absorción atómica de llama con generación de hidruros y la determinación de los iones sodio y cloruro por Cromatografía iónica, constituyó un HITO, permitiendo abrir la posibilidad para plantear futuras investigaciones y capacitaciones para estudiantes de grado y posgrado en el LAS del CENUR Litoral Norte. Siendo sumamente relevante para el desarrollo de recursos humanos capacitados en el Área química.

De acuerdo a los resultados de las muestras analizadas según ETAAS, se encontraron niveles de As, comprendidos en un rango de 0,50 a 41,7 μgL^{-1} . De los 30 pozos, 7 presentaron concentraciones mayores o iguales a 10 μgL^{-1} y 2 niveles mayores a 20 μgL^{-1} . Los mayores niveles de As se los encontró en la zona de Corralitos, con los aportes del trabajo realizado por Borrero *et. al.*, 2024, se puede establecer que las aguas en esos pozos no captan de un único acuífero, se observó que en general las aguas captan de formaciones mixtas: Salto-Fray Bentos y Arapey- Guichón.

Si bien estos resultados son una primera aproximación a las características de las aguas en esta zona del país, ya que solo se muestrearon 30 pozos, se pueden tomar como antecedentes para estudios posteriores.

En cuanto a la evaluación de la calidad del agua para consumo humano sin previo tratamiento, mediante el uso de un índice (ICA), el resultado del ICA para cada pozo, si bien fue orientativo, ayudó a proyectar acciones a futuro para construir un índice específico para la zona de estudio de esta Tesis, para ello se deberá reunir la mayor cantidad de datos e información hidrogeológica posible.

Simultáneamente al muestreo de agua, se realizaron encuestas a cada uno de los propietarios de los 30 pozos para conocer las condiciones de consumo, otros usos del agua e información geológica sobre el pozo.

La información recabada de las encuestas indicó que el 75% de los hogares utiliza el agua de pozo para consumo: cocinar, beber, higiene, sin utilizar filtros, el 99% de los hogares utiliza el agua de pozo para riego de cultivos y salvo en tres sitios, el resto vive en el lugar desde hace más de 5 años, por lo que los resultados de As en el agua de consumo de este estudio son de gran relevancia para ser aplicados en evaluación y manejo de los riesgos a la salud de la población.

Estos resultados abren nuevos desafíos a la investigación, ya que a futuro se deberán monitorear estos pozos para controlar los posibles cambios en estos niveles, y así contribuir a una gestión del recurso hídrico de manera segura y sostenible.

Es importante que los usuarios de aguas subterráneas para consumo humano y sin previo tratamiento, puedan comprender la importancia de realizar monitoreos frecuentes, que permitan conocer cuales son los niveles de As en el agua, así como también de otros parámetros, de manera de poder actuar en la prevención ante posibles afecciones a la salud humana. Por lo mencionado anteriormente, es muy importante ampliar el conocimiento y la difusión de los mismos a la población consumidora. Para ello se presentan los resultados de la determinación del riesgo en especial a la exposición al arsénico por consumo de agua sin tratar, conteniendo elevados niveles de éste.

Como reflexión final, los resultados de esta Tesis generan nuevas hipótesis y líneas de investigación para poder explicar en profundidad el origen geogénico y/o antropogénico del arsénico en el agua subterránea de estos acuíferos considerando los factores que contribuyen a la distribución y movilidad del mismo, así como su variación vinculada con las condiciones climáticas y regionales y si requiere de metodologías de remediación necesarias para disminuir los niveles de arsénico. También abre nuevas posibilidades a ampliar la zona de estudio para lograr mayor conocimiento y mayor número de datos químicos de aguas de pozo, que sustenten un futuro estudio estadístico para un futuro índice de calidad de agua para consumo humano en la región de Salto.

Finalmente, si bien nuestro país aún mantiene ciertos niveles “provisionales” para agua potable (As), o para el caso puntual de los niveles de sodio y el cloruro, que fueron modificados por el MSP “provisionalmente” por la crisis hídrica ocurrida en país en el 2023, desde el punto de vista de la afectación a la población por consumo de aguas con niveles que superan los recomendados por OMS y sin previo tratamiento, será fundamental continuar con estudios mediante un abordaje integral desde la Geología Médica, para profundizar en esta temática del impacto de los factores geológicos naturales (o no) que inciden en la salud humana / animal.

Con lo anteriormente expuesto en base a nuestros resultados y la discusión de los mismos, consideramos haber contribuido a dejar sentadas las bases para futuros estudios de impacto a la salud humana por consumo de agua subterránea de la región estudiada

BIBLIOGRAFÍA

- Abelenda, W. (2016). Caracterización hidrogeoquímica e hidrodinámica y estimación de la recarga de los acuíferos Salto y Arapey. Tesis de Licenciatura en Geología. Facultad de Ciencias, Udelar.
- Abernathy, C. and Morgan A. (2001). Exposure and Health Effects. Un synthesis report on arsenic in drinking water [Internet]. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- Agencia Catalana de Seguridad Alimentaria, (2017). Arsénico. Datos recientes sobre exposición y riesgo. Boletín acsa brief N°1. Disponible en: <https://acsa.gencat.cat/es/actualitat/butlletins/acsa-brief/arsenic-dades-recents-sobre-exposicio-i-risc.-gener-febrer-2017/index.html>.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Arsenic, accessed August 18, 2022, <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2.pdf>, 2022.
- Agroproductores.com (2017). Dureza del agua- Agronomía. Disponible en: <https://agroproductores.com/dureza-del-agua/>
- Alarcón, M., et al (2013). Libro Arsénico en Agua. Presencia, cuantificación analítica y mitigación. (Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Chihuahua, México). Disponible en. www.indautor.sep.gob.mx
- Alvareda E., Abelenda E, Machado I., Buhl V., Mañay N., Ramos J., Gamazo P. (2019). Preliminary groundwater hydrochemistry studies from Salto Northwest Uruguay as drinking water and their possible effects in human health. Proceedings from MEDGEO 2018. The 8th International Conference on Medical Geology -Moscow, Russia. August 12-15 – 2019, pag.115. DOI: 10.13140/RG.2.2.12072.79369.
- Alvareda E., (2021). Awareness-raising of safety groundwater for human consumption: progress towards knowledge of arsenic level from Salto Uruguay aquifers. Proceedings from The 8th International Congress & Exhibition on Arsenic in the Environment (As2021).
- American Public Health Association (APHA) (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23nd edition, APHA, AWWA, WEF, Washington, DC.

- Antigüedad, I. et al, (1988). Los trazadores en la hidrogeología Kártica: Metodología de su uso e interpretación de los ensayos de trazado. Disponible en: www.aranzadi.eus.
- Badilla, H. Víquez, C. Zamora E. 2005. Evaluación de las Fuentes de Agua Potable de la Ciudad de Grecia. Taller de Diseño Escuela de Ingeniería Civil. (Repositorio Centroamericano de Patrimonio Cultural).
- Barbier, E. (2019). La paradoja del agua: superar la crisis mundial en la gestión del agua. Yale University Press, Londres.
- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 31(1), 9-18.
- Blanco, G., Abre, P., Ferrizo, H., Gaye, M., Gamazo, P., Ramos, J., Alvareda E. & Saracho, A. (2021). Revealing weathering, diagenetic and provenance evolution using petrography and geochemistry: A case of study from the Cretaceous to Cenozoic sedimentary record of the SE Chaco-Paraná basin in Uruguay. *Journal of South American Earth Sciences*, 105, 102974.
- Borrero et al., 2024. Resultados enviados a publicar.
- Bossi, J. et all. (1970). Carta Geológica del Uruguay a escala 1/100.000 Segmento Arapey, Sector XVIII, Departamento de Publicaciones de la Universidad de la República Montevideo, Uruguay.
- Bühl, V. (2017). Desarrollo de metodologías analíticas para especiación de arsénico en matrices ambientales y biológicas con técnicas alternativas al HPLC- ICO- Ms y su aplicación a estudios poblacionales. Tesis de Doctorado en Química.
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (Edits.). (2008). IBEROARSEN. Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana. Argentina: CYTED.
- Burguera, M., Burguera, J., (1997). Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. 44,1581-1604.
- Cabrera, A., et al (2005). Composición química del agua subterránea en el Sur de Córdoba: Línea de base hidroquímica o fondo natural en referencia a Arsénico y Flúor. Disponible en: <https://www.produccion-animal.com.ar>
- Camada, M. (2012). Ocurrencia y química del arsénico. En aguas. Sumario de tecnologías de remoción del arsénico en aguas. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/292256527>
- Canales, R., (2023). Composición química y tipos de aguas naturales. Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo. Repositorio académico digital. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa2/n3/e2.html>

- Capuano, R. M., & Jones, C. R. (2020). Cation exchange in groundwater-chemical evolution and prediction of paleo-groundwater flow: A natural-system study. *Water Resources Research*, 56(8), e2019WR026318.
- Carrión, R., Heinzen, W., Massa, E. (2011). "Otra mirada al agua subterránea en el Uruguay", *Uruguay Ciencia* N° 12. ISSN 1688 - 3934. 9-12.
- Chen, CJ, Wang, C.J (1990). "Correlación ecológica entre el nivel de arsénico en el agua de pozo y la mortalidad ajustada por edad por neoplasia maligna".
- Collazo, M., Montaña, J. (2012). *Manual de Agua Subterránea*. Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca, Montevideo- Uruguay. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca>.
- Córdoba, S. (setiembre 2017). *Ciclo del Arsénico*. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/357916096/ciclo-del-arsenico>.
- Custodio E. y Llamas R. (1983). *Hidrología Subterránea*. Segunda Edición, Editorial Omega. Barcelona. ISBN 10: 8428204462 / ISBN 13: 9788428204460.
- Chakraborti, D., et al (2004). "La contaminación por arsénico de las aguas subterráneas y sus efectos en la salud en la llanura de Ganga-Meghna-Brahmaputra." *Revista de seguimiento ambiental*.
- Darner Mora, A., et al, (2000). Cálculos en las vías urinarias y su relación con el consumo de agua de bebida en Costa Rica. <https://www.scielo.sa.cr/>.
- DÍAZ, Z.; COLOMBO, M.; MANN, K. K.; SU, H.; SMITH, K. N.; BOHLE, D. S.; SCHIPPER, H. M.; MILLER, W. H. JR. (2005): Trolox selectively enhances arsenic-mediated oxidative stress and apoptosis in APL and other malignant cell lines. *Blood*. 105: 1237-45.
- Decreto 253/79. Poder Ejecutivo. Normas para prevenir la contaminación ambiental mediante el control de las aguas. Disponible en chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglefindmkaj/<https://www.ambiente.gub.uy/rlau>.
- Dedina, J. (1999). Flow methods in gas- liquid seorations. En Sanz- Medel A. (ed). *Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- Dedina, J., Tsalev, D., (1995). *Hydride Generation Atomic Absortion Spectrometry*. Great Britain: John Wiley y Sons Ltd.
- Dirección de estadísticas Agropecuarias (DIEA), 2013. *Anuario estadístico Agropecuario MGAO*. URL. Disponible en: <http://www.mgap.gub.uy/portal>. Visitado en noviembre 2023.

- DINACEA, 1002UY (2017). Determinación de alcalinidad en aguas naturales, residuales, residuales tratadas y aguas de lluvia. Disponible en chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/sites/ministerio-ambiente/files/documentos/publicaciones/1002UY.pdf, acceso 2017.
- DINAMIGE, 2009. Mapa de Uruguay.
- Domínguez Carmona, M (2018). El arsénico y la salud. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/230314121.pdf>
- Doménech, X. (2000). El medio hídrico terrestre. Tercera edición. Ed. Miraguano, Madrid, pp. 17-35. Disponible en : <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa2/n3/e2.html>
- Duker A., et al, (2005), Arsenic geochemistry and health, Environment international 31, 631-641
- Erasun, V., et al (2020). Modelación del Sistema Acuífero Salto Arapey (Uruguay). Publicado en Revista Latino-Americana de Hidrogeología. Ed. Especial. ISSN: 1676-0999.
- Gamazo P., Victoria M., Schijven J. F., Alvareda E., Lopez. Tort L. F., Ramos J., Burutaran L., Olivera M., Lizasoain A., Sapriza G., Castells M., Colina R. (2018). Evaluation of Bacterial Contamination as an Indicator of Viral Contamination in a Sedimentary Aquifer in Uruguay. Food and environmental virology, 1-11.
- García, S. (2011). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE. Módulo de Capacitación 1a. Ed. Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones. - Buenos Aires.
- Gonçalves, D. et al. (2020). Deterioro y preservación de maderas mediante el uso de preservadores naturales de potencial interés en Brasil. Bosque (Valdivia) vol.41 no.3. Disponible en: <https://www.scielo.cl/scielo.php>.
- Gonzalez, Francisco (2023). Análisis de Componentes Principales (PCA). Disponible en: <https://www.linkedin.com/pulse/an%C3%A1lisis-de-componentes-principales-pca-francisco-gonzalez>.
- Gutiérrez, M., (2006). Dureza en aguas de consumo humano y uso industrial, Impactos y medidas de mitigación. estudio de caso: Chile. Santiago de Chile, Noviembre 2006. Disponible en: https://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2006/neira_m/sources/neira_m.pdf
- Hernández, J. (2017). ORP: El otro potencial en el agua. Microlab Industrial. Disponible en <https://www.microlabindustrial.com/blog/>.

- Hong Y-S, Song K-H, Chung J-Y. (2014). Health effects of chronic arsenic exposure. *J Prev Med Public Health*.
- Howard, A. (1997). (Boro) Hydride Techniques in Trace Element Speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12,267-272.
- Inczédy, J., Lengyel, T., & Ure, A. (1998). *International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules*. Oxford: IUPAC-Blackwell Science
- InfoStat (2020). Software estadístico, versión estudiantil libre disponible en: <https://www.infostat.com.ar/index.php?mod=page&id=46>, acceso 07 de marzo 2022.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME, 2021). Composición química de las aguas subterráneas naturales. Disponible en <https://aguas.igme.es/> libro 43. Madrid España.
- International Agency for Research of Cancer (IARC), Agents Classified by the IARC Monographs, accessed August 18, 2022, https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2019/07/Classifications_by_cancer_site.pdf, 2022.
- Jiang, Y., Shen, X., Zhi, F. et al. An overview of arsenic trioxide-involved combined treatment algorithms for leukemia: basic concepts and clinical implications. *Cell Death Discov*. 9, 266 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41420-023-01558-z>
- Kumar, P., Mahajan, A.K. & Kumar, A. Groundwater geochemical facie: implications of rock-water interaction at the Chamba city (HP), northwest Himalaya, India. *Environ Sci Pollut Res* 27, 9012–9026 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07078-7>
- Kuo, C. C., Balakrishnan, P., Gribble, M. O., Best, L. G., Goessler, W., Umans, J. G., & Navas-Acien, A. (2022). The association of arsenic exposure and arsenic metabolism with all-cause, cardiovascular and cancer mortality in the Strong Heart Study. *Environment international*, 159, 107029.
- Laborda, F. B. (2002). *Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over?* Obtenido de *Spectrochimica Acta Part B*.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environment*. Geochemistry Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 600.
- Laonamsai, J., Pawana, V., Chipthamlong, P., Chomcheawchan, P., Kamdee, K., Kimmany, B., & Julphunthong, P. (2023). Groundwater quality variations in multiple aquifers:

- a comprehensive evaluation for public health and agricultural Use. *Geosciences*, 13(7), 195.
- Lepori, E. (2015). Hidroarsenicismo crónico regional endémico en Argentina. Disponible en <https://www.redalyc.org/articulo>, acceso 18/08/23.
- Litter, M., Armienta, M., & Farías, S. (Edits.). (2009). *IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.
- Ludwig, H., (2020). Validation and Qualification in Analytical Laboratories. disponible: <https://www.greenfacts.org/es/glosario/tuv/validacion.htm>
- Luna, L. (2017). Análisis De Componentes Principales Con Datos Georeferenciados. Una Aplicación En La Industria Turística. Disponible en: <https://rdu.unc.edu.ar/>
- Machado, I., Falchi, L., Bühl, V., Mañay, M. (2020). Niveles de arsénico en aguas subterráneas y su correlación con parámetros inorgánicos relevantes en Uruguay: una perspectiva desde la geología médica. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720312997>.
- Magnusson B. and Ornemark U. (eds.) *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.
- Maliva, RG, (2020). Recarga de acuíferos antropogénicos y calidad de agua. *Hydrogeology*, Springer, Cham, páginas 133-164.
- Mañay, N., Goso, C., Pistón, M., Fernández-Turiel, J. L., García-Vallés, M., Rejas, M., & Guerequiz, R. (2014). Groundwater arsenic content in Raigón aquifer system (San José, Uruguay).
- Mañay, N., Pistón, M., Cáceres, M., Pizzorno, P., & Bühl, V. (2019). An overview of environmental arsenic issues and exposure risks in Uruguay. *Science of the total Environment*, 686, 590-598.
- Manganelli, A *et al.*, (2007). Estudio preliminar del contenido de arsénico de las aguas subterráneas del suroeste de Uruguay. Disponible : <https://www.researchgate.net/publication/28164964>.
- McClintock TR, Chen Y, Bundschuh J, Oliver JT, Navoni J, Olmos V, et al. (2012). Arsenic exposure in Latin America: biomarkers, risk assessments and related health effects.

- Morales-Simfors, N., Bundschuh, J., Herath, I., Inguaggiato, C., Caselli, A. T., Tapia, J., & López, D. L. (2020). Arsenic in Latin America: A critical overview on the geochemistry of arsenic originating from geothermal features and volcanic emissions for solving its environmental consequences. *Science of the Total Environment*, 716, 135564.
- Moreno Merino L., Aguilera Alonso H., Gonzalez Gimenez, Díaz Losada E. y Romero Prados A. (2021). D-Piper (Diagrama Piper de Densidad) Representación de grandes conjuntos de datos mediante el diagrama de Piper Manual de Uso. Instituto Geológico y Minero de España (IGME, CSIC). *HIDROGEOLOGÍA Y AGUAS SUBTERRÁNEAS*, N° 39. C/Ríos Rosas, 23 – 28003 Madrid, España.
- Morgan A., 2001, Arsenic exposure and health effects. Office of water, office of science and technology. Health and Ecological Criteria Division. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, Chapter 3. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenicun3.pdf
- Navoni, J., Olmos, V. (2012). Hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). IntraMed.
- Ng, J. C., J. P. Wang and A. Shraim (2003). “A global health problem caused by arsenic from natural sources.”
- Oberoi S, Barchowsky A, Wu F. (2014). The global burden of disease for skin, lung, and bladder cancer caused by arsenic in food. *Cáncer Epidemiol Biomarkers Prev*. Disponible en http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenicun3.pdf, acceso 11/09/23.
- Olugbenga, A., et al (2022). Human health risk evaluation of sodium and ionic elements variability in ground water: A case study of Abuja North, Nigeria.
- OMS, 2010. Guías para la Calidad de Agua Potable. Recomendaciones, Vol. 1, 3ra Ed. ISBN: 92 4 154696 4, https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf?ua=1, acceso 14/07/2020.
- OMS, 2022. Arsénico. Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/factsheets/detail/arsenic>, acceso 25/7/2024.
- Ortega Fernández, A., (2012). “Determinando la Calidad del Agua que Bebemos. Capítulo 3” RIQUIM- Repositorio Institucional de la Facultad de Química- UdelaR. Disponible en: <https://riquim.fq.edu.uy/items/show/516>.

- Pizzorno, P., Cáceres, M., Falchi, L., Iaquinta, F., Bühl, V., & Mañay, N. (2024, August). Evaluating Human Health Risks Associated with Groundwater Chemical Exposure in a Rural Community of San Antonio, Uruguay. In ISEE Conference Abstracts (Vol. 2024, No. 1).
- Pizzorno, P., Bühl, V., & Mañay, N. (2021, August). Human Health Risk Assessment by exposure to arsenic through groundwater in a rural area of Canelones, Uruguay. In ISEE Conference Abstracts (Vol. 2021, No. 1).
- Skoog, D., et al (2008). Principios de Análisis Instrumental, Sexta Ed., Cengage Learning Editores, México D.F.
- Spratlen M.J., Gamble M.V., Grau-Pérez, M., Kuo, C.C., Best, L.G., Yracheta, J., Francesconi, K., Goessler, W., Mossavar-Rahmani, Y., Hall, M., Umans, J.G., Fretts, A., Navas-Acien, A. (2017). Arsenic metabolism and one-carbon metabolism at low-moderate arsenic exposure: Evidence from the strong heart study. En: Food and Chemical Toxicology Journal, 105, pp.387-397.
- Patel, K. S., Pandey, P. K., Martín-Ramos, P., Corns, W. T., Varol, S., Bhattacharya, P., & Zhu, Y. (2023). A review on arsenic in the environment: contamination, mobility, sources, and exposure. RSC advances, 13(13), 8803-8821.
- Patlolla, A.K., et al (2012): Efectos bioquímicos y genotóxicos inducidos por arsénico y distribución en tejidos de ratas Sprague-Dawley. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3500913>.
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR), España (2009). Disponible en: <https://prtr-es.es>.
- Ramos, J., (2016). Caracterización geólogo-geofísica de un sector del Sistema Acuífero Salto – Arapey mediante el empleo del sondeo audiomagnetotélurico y técnicas geomáticas. Master Thesis. Instituto Superior Politécnico, José Antonio Echeverría.
- Ramos, J., Gamazo, P., Saracho, A., Rodríguez, W., Carraz, O., (2017), Caracterización geoelectrica de un sector de los acuíferos Salto y Arapey mediante el empleo de SEV y sondeos audiomagnetotéluricos. Revista SUG v. 20, p. 30 – 36.
- Ramesh, K., Riyazuddi, P. (2005). Mechanism of Volatile Hydride Formation and Their Atomization in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 21(12), 1401-1410.
- Ravikumar P, Mehmood MA, Somashekar RK (2013) Water quality index to determine the surface water quality of Sankey tank and Mallathahalli Lake, Bangalore urban

- district, Karnataka, India. *Appl Water Sci* 3(1):247–261. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0077-2>.
- Saha, J. C., Dikshit, A. K., and M. Bandyopadhyay (1999). A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Sanchez Rodriguez, A. Rodriguez, M. (2000). Arsenicismo. *Rev Cent Dermatology Pascua*. Vol 9 No 1.
- Shajia, E., et al (2021). Contaminación por arsénico de las aguas subterráneas: una sinopsis global centrada en la península india. *Fronteras de la geociencia*. Vol. 12 N° 3.
- Sindico, F., , Hirata, R., Manganelli, A., (2018). El Sistema Acuífero Guaraní: De faro de esperanza a interrogante en la gobernanza de los acuíferos transfronterizos. ELSEVIER, [Revista de hidrología: estudios regionales](#) Vol 20. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214581817303464>
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 2002, 17, 517-568.
- Teledoce (2023). Aguas subterráneas: cuál es su estado en Uruguay, cuánto utiliza OSE para producir agua potable y qué pasa con el acuífero guaraní. Disponible en <https://www.teledoce.com/telemundo/nacionales/aguas-subterraneas-cual-es-su-estado-en-uruguay-cuanto-utiliza-ose-para-producir-agua-potable-y-que-pasa-con-el-acuifero-guarani/>, acceso 18/09/23.
- Texo, A. (2015). Evaluación bioquímica de personas expuestas a plaguicidas utilizados en horticultura protegida en el Departamento de Salto- Uruguay.
- Torralba, M (1996). Mejoras al sistema de generación de hidruros-absorción atómica para la determinación de arsénico total en materiales biológicos. Determinación simultánea de sus especies tóxicas mediante procedimientos de calibración multivariante. Universidad Complutende de Madrid. Disponible en: <https://docta.ucm.es/rest/api/core/bitstreams>
- Torres, P.; Cruz, C. H. & Patiño, P. J. (2009). Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano una revisión crítica. *Revista Ingenierías*, 8(15), 79-94.
- Tseng Ch. (2004). “El potencial mecanismo biológico de la diabetes mellitus inducida por arsénico”. *Toxicología y Farmacología Aplicada*
- US Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook. U.S. (2011). Environmental Protection Agency; Edition1–1466 (doi: EPA/600/R-090/052F).

- Ulloa, A., Argüello, A., Obando, A., & Vargas, M. (2021). Geomorphology and speleogenesis of the karst system of Venado Caves, Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, (64), 58-89.
- Wu, R., *et al* (2021). Distribution of Groundwater Arsenic in Uruguay Using Hybrid Machine Learning and Expert System Approaches. Disponible: <https://www.mdpi.com/journal/water>.
- Yogendra, K. & Puttaiah, E. T. (2008). Determination of water quality index and sustainability of an urban waterbody in Shimoga Town, Karnataka. https://www.researchgate.net/publication/266879506_Determination_of_Water_Quality_Index_and_Suitability_of_an_Urban_Waterbody_in_Shimoga_Town_Karnataka.

ANEXOS

ANEXO 1

Formato de Encuesta realizada a los dueños de los pozos muestreados.

Encuesta breve

Participante N°:	
Pozo al que se asocia	

Datos personales

Apellido:	
Nombre:	
Sexo:	
Fecha de Nacimiento:	
¿Desde cuándo vive aquí?	
Peso corporal:	

Alimentación

¿Qué tipo de agua bebe?	Pozo	OSE	Embotellada
Si usa el pozo para beber, ¿desde cuándo lo consume?			
¿Cuánta agua bebe por día sin tener en cuenta mate, te o café?			
Si el agua es embotellada ¿qué marca utiliza?			

¿Toma mate?	Si	No	
¿Qué tipo de agua utiliza para preparar mate?	Pozo	OSE	Embotellada
¿Cuánta mate bebe por día?			

¿Toma Té y/o café?	Si	No	
¿Qué tipo de agua utiliza para preparar te o café?	Pozo	OSE	Embotellada
¿Cuánta té y café bebe por día?			

¿Qué tipo de agua utiliza para cocinar?	Pozo	OSE	Embotellada
Si usa el pozo para cocinar, ¿desde cuándo lo usa?			

¿Utiliza filtros para el consumo de agua?	Si	No
---	----	----

ANEXO 2

Resultados de las encuestas realizadas a los propietarios de los pozos

Resultado de las Encuestas									
ID	sexo	edad	consumo del agua del pozo	años que vive en la zona	patologías relacionadas al consumo de agua	Usa filtro	para riego	ubicación	Calidad del Agu
s1	masc	44	si	15	no	no	si	Tropezón	Buena
s2	masc	50	si	18	no	no	si	Colonia Gestido	Buena
s3	masc	78	si	34	no	no	si	Colonia Osimani	Buena
s4	masc	80	si	60	no	no	si	Centro	Excelente
s5	masc	35	si	20	no	no	si	Centro	Buena
s6	masc	54	si	no	no	no	si	Tropezón	Pobre
s7	masc	44	no	agrosalto	no	no	si	Nueva Hesperides	Excelente
s8	fem	38	si	22	no	no	si	San antonio	Buena
s9	fem/ masc.		si	EEFAS			si	San Antonio	Excelente
s10	fem	52	si	28	no	no	si	Corralito	Muy pobre
s11	masc	56	si	30	no	no	si	Tropezón	Pobre
s12	fem/ masc.		si	INIA			si	Salto Grande	Buena
s13	masc	45	no	escuela	no	upa	no	Corralito	Muy pobre
s14	masc	60	si	25	no	no	si	Colonia Osimani	Pobre
s15	masc	59	si	24	no	no	si	Corralito	Buena
s16	masc	60	si	30	no	no	si	Ayui	Pobre
s17	masc	26	si	12	no	no	si	Colonia Osimani	Pobre
s18	masc	50	si	10	no	no	si	Dayman	Pobre
s19	masc	50	si	16	no	no	si	Daymán	Pobre
s20	masc	36	si	7	no	si, ósmosis inversa	si	Colonia Osimani	Buena
s21	masc	38	si	4	no	no	si	Colonia Osimani	Pobre
s22	masc	33	si	8	no	no	si	Dayman	Buena
s23	masc	38	si	34	no	no	si	Nueva Hesperides	Excelente
s24	masc	50	no	20	no	no	si	Nueva Hesperides	Buena
s25	fem	50	si	23	no	no	si	Corralito	Pobre
s26	fem	43	si	8	no	no	si	Corralito	Pobre
s27	fem	43	si	20	no	no	si	Nueva Hesperides	Pobre
s28	fem	50	si	9	no	no	si	Corralito	Pobre
s29	fem	25	si	6	no	no	si	Corralito	Buena
s30	masc	67	si	40	no	no	si	Corralito	Muy pobre

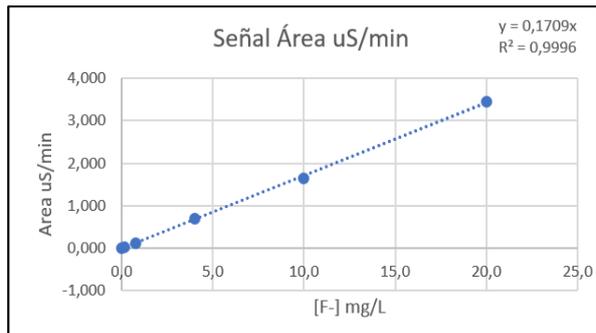
ANEXO 3

Resultados validación de Fluoruro

Linealidad: confección de las 3 curvas de calibración

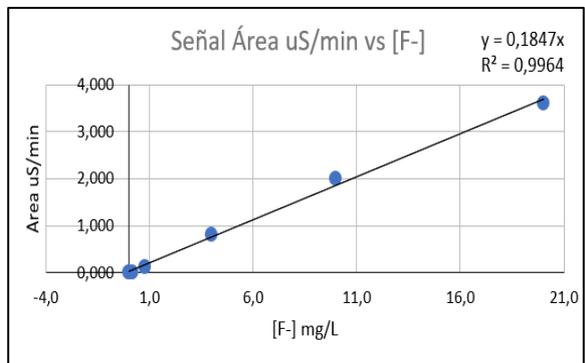
Fecha 19/07/23

	mgL ⁻¹ F ⁻	Señal Area uS/mil
Bco	0,0	0,000
St 1	0,16	0,014
St 2	0,8	0,128
St 3	4,0	0,690
St 4	10,0	1,653
St 5	20,0	3,444



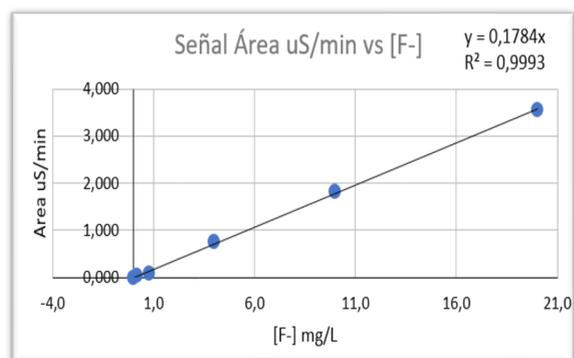
Fecha 20/07/23.

	mgL ⁻¹ F ⁻	Señal Area uS/mil
Bco	0,0	0,000
St 1	0,16	0,015
St 2	0,8	0,127
St 3	4,0	0,803
St 4	10,0	2,005
St 5	20,0	3,603



Fecha 24/07/23.

	mgL ⁻¹ F ⁻	Señal Area uS/mil
Bco	0,0	0,000
St 1	0,16	0,040
St 2	0,8	0,085
St 3	4,0	0,765
St 4	10,0	1,812
St 5	20,0	3,547



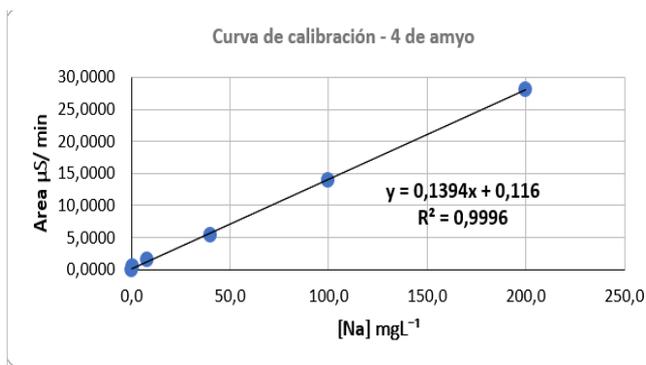
ANEXO 4

Resultados validación de Sodio

Linealidad: confección de las 3 curvas de calibración

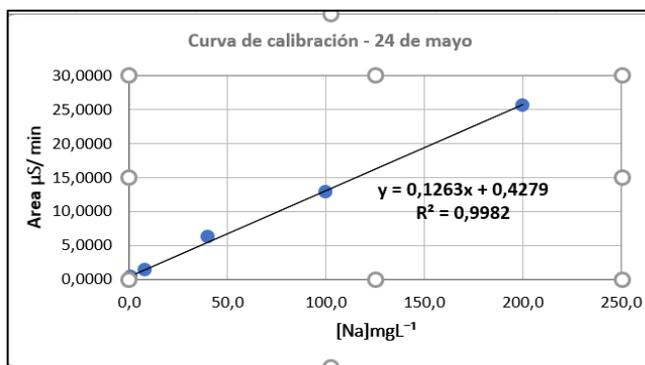
Fecha 4/ 05/ 2023

Primera curva	4-May	
	mgL ⁻¹ Sodio	Señal Área uS/min
Bco	0,0	0,0030
St 1	0,8	0,4360
St 2	8,0	1,4500
St 3	40,0	5,3540
St 4	100,0	13,9920
St 5	200,0	28,0930



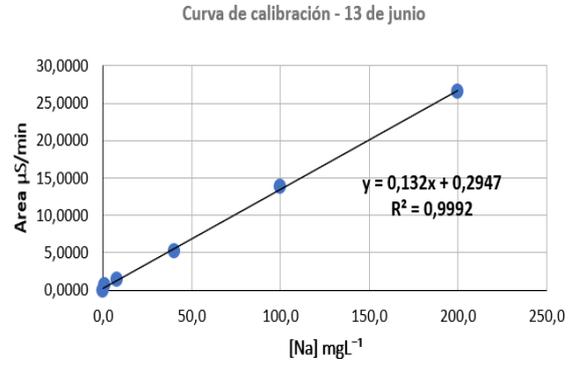
Fecha 24/05/2023

Segunda curva	24-May	
	mgL ⁻¹ Sodio	Señal Área uS/min
Bco	0,0	0,0000
St 1	0,8	0,4520
St 2	8,0	1,4160
St 3	40,0	6,2860
St 4	100,0	12,8230
St 5	200,0	25,6500



Fecha 13/06/2023.

Tercera curva		13-Jun	
	mgL ⁻¹ Sodio	Señal	Área uS/min
Bco	0,0		0,0000
St 1	0,8		0,7220
St 2	8,0		1,4000
St 3	40,0		5,2590
St 4	100,0		13,8580
St 5	200,0		26,5790



ANEXO 5

Tabla comparativa de las concentraciones de As medidas en diferentes laboratorios utilizando diferentes metodologías y equipos diferentes, (ambos con métodos validados), en diferentes fechas y las diferencias obtenidas.

Id	As total µg/L Facultad de Química 2021	As total µg/L LAS 2023	Diferencias	
S1	8,1	6,24	1,9	
S2	3,8	7,32	3,5	
S3-2019	7,0	7,61	0,6	
S4	1,6			
S5-2019	5,9	7,87	2,0	
S6	4,4			
S7-2019	2,8			
S8	4,7	5,62	0,9	
S9	5,9	8,15	2,3	
S10	15,8	9,08	6,7	
S11	6,8	8,28	1,5	
S12	4,2			
S13-2019	41,7	8,02	33,7	UPA
S14	8,9	9,41	0,5	
S15-2019	2,2			
S16-2019	9,6	9,07	0,5	
S17	5,8			
S18-2019	6,1	8,14	2,0	
S19	9,5	8,12	1,4	
S20	5,8	8,23	2,4	
S21	6,2	7,84	1,6	
S22	4,1	7,08	3,0	
S23	0,6			
S24	4,7			
S25	8,0	8,28	0,3	
S26	10,2	7,56	2,6	
S27	2,5			
S28	6,1			
S29	2,5			
S30	0,7			

Equipos utilizados para realizar las medidas

Facultad de Química: EQUIPO THERMO Ice3000 series- AA ESPECTROMETER.

LAS: Equipo Perkin Elmer PinAAcle 900 F Flame AAS

ANEXO 6

Fotos de la Pasantía en el CUR, Rivera



ANEXO 7

Fotos de colectas de agua de pozo en dos de los predios privados.



Trabajos presentados en Congresos y Publicaciones

Arsénico en aguas subterráneas Salto, Uruguay y su posible incidencia sobre la salud humana

Texo, A.; Da Rocha, S.; Mañay, N.; Bühl, V.; Alvareda, E.

7° Congreso Uruguayo de Química Analítica, 26 – 28 de octubre de 2022, Montevideo, Uruguay

Determinación de As en aguas subterráneas en Salto, Uruguay y su posible impacto en la población implicada

Texo, A.¹; Da Rocha, S.²; Mañay, N.³; Bühl, V.⁴; Alvareda, E.

II Simposio de arsénico en aguas subterráneas de Uruguay, 8 de noviembre 2022, LATU, Montevideo, Uruguay

Presentación oral

Estudios de arsénico e iones mayoritarios en aguas del Acuífero Salto/ Formación Arapey, y su incidencia en la salud humana

Texo, A.; Alvareda, E.; Bühl, V.; Mañay, N.

4to Congreso Latinoamericano de Investigación y Educación Superior Interdisciplinaria, 26 -28 julio de 2024, LATU, Montevideo, Uruguay

Hydrochemical analysis and evaluation of water quality in the Salto-Arapey aquifer and San Antonio creek, Salto, Uruguay, as a diagnosis for water resources management

Alvareda E., Gimenez M., Ramos J., Borrero A., Texo A., Abelenda E., Saracho A., Bühl V., Da Rocha S., Bessone L., Gamazo P.

Submitido al Journal of Hydrology