

T.M/378/R74

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

ESCUELA DE POSGRADO

SECCIÓN DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS ECONÓMICAS

MAESTRIA EN INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA UNIVERSITARIA



“ELEMENTOS METÁLICOS PRESENTES EN PARTÍCULAS (PM)₁₀ COMO CONTAMINANTES AMBIENTALES EN EL PUERTO DEL CALLAO”

Tesis para optar el grado académico:

MAESTRO EN INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA UNIVERSITARIA
(Con Mención en Investigación Científica y Tecnología)

47

Presentada por:

INGENIERO QUÍMICO CIP
RICARDO RODRIGUEZ VILCHEZ

CALLAO - PERÚ

2009

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

ESCUELA DE POSGRADO

SECCIÓN DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS ECONÓMICAS

MAESTRÍA EN INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA UNIVERSITARIA

RESOLUCIÓN Nº 026-2009-SPG-FEE-UNAC

JURADO EXAMINADOR

Dr. GENARO SIU ROJAS	Presidente
Dr. OSCAR RODRIGUEZ TARANCO	Secretario
M.Sc. CARLOS ANCIETA DEXTRE	Miembro
Mg. JOSE CORBERA CUBAS	Miembro

ASESOR DE TESIS

M.Sc. CARMEN BARRETO PIO

**A mis maestros de la Maestría en
Investigación y Docencia
Universitaria por sus sabios consejos
y abnegada dedicación**

**A mis hijos con cariño y amor, por
su comprensión y paciencia.**

A mi amada compañera ...

AGRADECIMIENTO

En la ejecución del presente trabajo de Tesis se **afrontaron diversos problemas de variados tipos, gracias a la asesoría, críticas y ayuda de profesionales, como también por las facilidades que me brindaron instituciones públicas y privadas, fue posible resolver gran parte de los problemas.**

Mi sincero agradecimiento a la M.Sc. Carmen Barreto Pío, como Asesora, por las oportunas orientaciones y la revisión de la Tesis.

Al Dr. Colonibol Torres Bardales por su rigurosa enseñanza en metodología de investigación científica.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao por el apoyo y ayuda en mi formación como Maestro.

A los Laboratorios de Química de la Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Callao, por brindar las facilidades y apoyo durante el desarrollo de la presente Tesis.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	9
2. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL	13
2.1 ANTECEDENTES	13
2.2 BASES TEÓRICAS DE LA INVESTIGACIÓN	16
2.2.1 DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LA PROVINCIA CONSTITUCIONAL DEL CALLAO	16
2.2.2 CONTAMINACIÓN	17
2.3 MATERIAL PARTICULADO (PM) ₁₀	18
2.4 TOXICIDAD DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS – EFECTOS EN LA SALUD	21
2.4.1 PLOMO	21
2.4.2 CADMIO	23
2.4.3 ZINC	24
2.4.4 NORMAS DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL	26
3. MATERIALES Y MÉTODOS	28
3.1 MATERIALES	28
3.1.1 MATERIALES DE LABORATORIO	28

3.1.2	REACTIVOS	29
3.2	TÉCNICA DE RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	30
3.3	MÉTODOS	31
3.3.1	MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	31
3.3.2	CONTROL DE INTERFERENCIA ANALÍTICA	70
3.4	RECONOCIMIENTO DE LA ZONA	79
3.5	ESTACIONES DE MUESTREO	79
3.5.1	TOMA DE MUESTRA	81
3.5.2	FUNCIONAMIENTO DEL DISPOSITIVO DE ALTO VOLUMEN PARA LA TOMA DE MUESTRA	83
3.5.3	SUCESIÓN DE OPERACIONES QUE SUPONE LA TOMA DE MUESTRA DE MATERIAL PARTICULADO EN AEROSOL MEDIANTE EL DISPOSITIVO HI-VOL	86
3.6	EVALUACIÓN DE ELEMENTOS METÁLICOS	87
4.	SISTEMA DE HIPÓTESIS	92
4.1	HIPÓTESIS GENERAL	92
4.2	HIPÓTESIS ESPECÍFICA	92
5.	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	93
5.1	TIPO Y NIVEL DE LA INVESTIGACIÓN	93
5.2	DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	93
5.3	UNIVERSO Y MUESTRA	94
5.4	DEFINICIÓN Y OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES E INDICADORES	95
	OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES	96
6.	RESULTADOS	97
6.1	CÁLCULOS	97
6.2	RESULTADOS	99
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	104

8.	CONCLUSIONES	106
9.	RECOMENDACIONES	109
10.	BIBLIOGRAFÍA	112
11.	ANEXOS	115

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA N° 1: VÍAS DE ELIMINACIÓN DEL PLOMO EN EL HOMBRE	25
TABLA N° 2: TEMPERATURA DE LLAMAS DE PRE - MEZCLA	73
TABLA N° 3: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES:	
VERANO – INVIERNO 2005	101
TABLA N° 4: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES:	
VERANO – INVIERNO 2006	102
TABLA N° 5: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES:	
VERANO – INVIERNO 2007	103

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA Nº 1: MODELO METABÓLICO DEL PLOMO EN EL SER HUMANO	26
FIGURA Nº 2: EXCITACIÓN Y DECAIMIENTO	32
FIGURA Nº 3: EXCITACIÓN Y EMISIÓN	34
FIGURA Nº 4: PROCESO DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA	35
FIGURA Nº 5: EMISIÓN ATÓMICA	38
FIGURA Nº 6: PROCESO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	39
FIGURA Nº 7: ABSORBANCIA Y CONCENTRACIÓN	41
FIGURA Nº 8: TRAZADO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN	44
FIGURA Nº 9: COMPONENTES DE ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN	46
FIGURA Nº 10: ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE UN SOLO RAYO	47
FIGURA Nº 11: LÁMPARA DE CÁTODO HUECO	49
FIGURA Nº 12: PROCESO EN LA LÁMPARA DE CÁTODO HUECO	50
FIGURA Nº 13: SISTEMA DE MODULACIÓN MECÁNICA	53
FIGURA Nº 14: ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE DOBLE HAZ	56
FIGURA Nº 15: MONOCROMADOR	58
FIGURA Nº 16: DISPERSIÓN	60
FIGURA Nº 17: ÁNGULO DE GUÍA DE LA RED	61
FIGURA Nº 18: QUEMADOR PARA ABSORCIÓN ATÓMICA	63

FIGURA Nº 19: CALIBRACIÓN DEL COBALTO	69
FIGURA Nº 20: SODIO POR EMISIÓN DE LLAMA	69
FIGURA Nº 21: PROCESO DE LA LLAMA	71
FIGURA Nº 22: INTERFERENCIA DE LA MATRIZ POR EFECTO DE LA VISCOSIDAD	75
FIGURA Nº 23: INTERFERENCIA POR IONIZACIÓN – EFECTO DE LA ADICIÓN DE POTASIO	78
FIGURA Nº 23 VISTA PANORÁMICA DE ASENTAMIENTOS HUMANOS ESTUDIADOS	80

RESUMEN

La Exposición al plomo y la consecuente intoxicación afecta múltiples sistemas del organismo humano y constituye un problema de salud mundial. Los niños son los más vulnerables y las manifestaciones precoces de afectación se presentan con niveles de hasta 10 µg/dl.

La contaminación del aire en el Callao se genera debido a la actividad minera, depósitos de almacenamiento de concentrados de minerales y de embarque ubicados en la zona portuaria.

El problema es la presencia del material particulado de 10 µm (micrómetros) – (PM)₁₀: los resultados obtenidos en el año 2005: verano¹ 157.928 gr. Invierno² 162.853 gr.; en el año 2006: verano 158.274 gr. Invierno 162.852 gr.; en el año 2007: verano 157.928 gr. Invierno 162.853 gr.

Las madres respondieron a un cuestionario acerca de hábitos y conductas que exponen a los niños: si el niño come tierra, 2161 (No) 309 (Si); muerde o chupa lápices, 1575 (No) 925 (Si); si se lleva cuentos o libros a la boca, 2189 (No) 312 (Si); si lleva plastilina a la boca, 2365 (No), 138 (Si); muerde o chupa las crayolas, 228 (No) 223 (Si); muerde o lleva juguetes a la boca, 1578 (No) 927 (Si); se lleva los dedos a la boca frecuentemente, 791 (No) 1713 (Si).

¹ Verano: enero – abril.

² Invierno: julio – octubre.

ABSTRACT

Lead exposure and subsequent poisoning affects multiple systems of the human body and constitutes a global health problem. Children are the most vulnerable and the early manifestations of impairment are present at levels up to 10 µg/dl.

Air pollution in Callao is generated due to mining, storage tanks, mineral concentrates and boarding located in the port area.

The problem is the presence of particulate matter of 10 µm (micrometers) - (PM)₁₀: the results achieved in 2005: 157,928 summer gr. Winter 162,853 gr; In 2006: 158,274 summer gr Winter 162,852 gr; In 2007: 157,928 summer gr Winter 162,853 gr.

Mothers answered a questionnaire about habits and behaviors that expose children: if the child eats dirt, 2161 (No) 309 (Si); biting or sucking pencils, 1575 (No) 925 (Si), if carried stories or books in their mouths, 2189 (No) 312 (Si); if it has clay in their mouths, 2365 (No), 138 (Si); bite or chew crayons, 228 (No) 223 (Si); bites or takes toys in their mouths, 1578 (No) 927 (Si), brings her fingers in their mouths often, 791 (No) 1713 (Si).

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un problema que se ha venido agravando en las últimas décadas en la Provincia Constitucional del Callao; sin embargo es poco lo que se ha hecho para reducirla a niveles aceptables o permitidos.

El principal problema relacionado con la contaminación del aire es que ésta resulta ser una de las más dañinas para la salud, existiendo evidencias que éste tipo de contaminación genera complicaciones asmáticas, enfermedades bronquiales e inclusive hasta muerte prematura.

Estos problemas se agravan principalmente en las ciudades capitales debido a la alta densidad poblacional. Así, como lo menciona la Iniciativa del Aire Limpio para América Latina, el principal problema de contaminación en el área portuaria del Callao es la alta concentración de material particulado – $(PM)_{10}$, siendo las zonas críticas el AA.HH. Puerto Nuevo, AA.HH. San Juan Bosco, AA.HH. Chacaritas, AA.HH. Ciudadela Chalaca, AA.HH. Ciudadela Chalaca 4ª Etapa, Urb. Santa Marina 2ª Etapa, AA.HH. Fiscal Frigorífico y AA.HH. Fiscal Chacaritas.

Según el Plan Integral de Saneamiento Atmosférico (PISA) los depósitos del almacenamiento de concentrados de minerales son responsables del 80% de la contaminación del aire, específicamente $(PM)_{10}$, mientras que el 20% restante son aplicados a otras fuentes.

De esta manera, el objetivo central de la Tesis es proponer medidas correctivas para reducir la contaminación del aire del Callao, en especial generado por las partículas en suspensión, menores de $10\ \mu\text{m}$ - $((PM))_{10}$ provenientes de los pasivos de los almacenes de minerales.

1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

a) CARACTERIZACIÓN DEL PROBLEMA

La preservación de la calidad del aire es muy importante dado que el mismo provee de oxígeno a los seres vivos para el proceso de respiración; anhídrido carbónico a las plantas para la fotosíntesis; regula la temperatura y la humedad, adecuándola para la vida; posibilita la combustión de materiales; hace posible el vuelo de las aves y la aviación: dispersa el polen y las semillas; permite la navegación; da origen a las olas y corrientes marinas, entre otras. El aire en condiciones óptimas (buena calidad del aire) le proporciona al ser vivo una serie de atributos y bondades necesarias para la vida. Pero cuando existen contaminantes o sustancias que pueden modificar la calidad de éste se producen daños potenciales para la salud humana, lo cual depende de sus propiedades físicas y químicas, de la dosis que se inhala y del tiempo de exposición.

Debido a esta problemática ambiental, se deriva la pregunta ¿Las partículas $(PM)_{10}$ de las zonas aledañas a los almacenes de concentrados de minerales presentan elementos metálicos como contaminantes ambientales?. La respuesta depende de la situación, es decir, la frecuencia y duración en que

una persona se exponga a la contaminación, el tipo de contaminante y su concentración, el lugar, la hora y día de la semana, la temperatura y el estado del tiempo, entre otros factores. El nivel de riesgo individual está determinado por diversos factores que incluyen: Predisposición genética, edad, estado nutricional, presencia y severidad de condiciones cardíacas y respiratorias; y uso de medicamentos; así como la actividad y el lugar de trabajo.

La explotación minera de la zona central del país requiere del puerto del Callao para, a través de él, exportar sus productos por vía marítima, los concentrados de minerales llegan a los almacenes de la provincia en su mayor cantidad mediante camiones y, en menor cantidad por ferrocarril. Los minerales son recibidos, pesados y almacenados en zonas a la intemperie por un promedio de 20 a 45 días para ser cargados, despachados y transportados al muelle N° 5 del terminal marítimo del Callao, donde son depositados en una loza para ser ingresados a los barcos mediante cargadores frontales y fajas transportadoras portátiles.

Se puede identificar por las cercanías que existe una población afectada por los concentrados de minerales provenientes de los almacenes, denominándose población en zona crítica de impacto focal: el AA.HH. Puerto Nuevo, AA.HH. San Juan Bosco, AA.HH. Chacaritas, AA.HH. Ciudadela Chalaca, AA.HH. Ciudadela Chalaca 4ª Etapa, Urb. Santa Marina 2ª Etapa, AA.HH. Fiscal Frigorífico y AA.HH. Fiscal Chacaritas; estimándose una

población de 80,000 personas de diferentes grupos de edades.

La presencia de escuelas a escasos metros de los almacenes, y expuestas a los depósitos de concentrados de minerales, han revelado altos niveles de plomo en la sangre, constituyéndose un problema de salud pública, niveles mayores de 10 µg/dl.

Inadecuado manejo en la operación de almacenaje, las características del proceso de almacenamiento a campo abierto permite algunas deficiencias, este problema es necesario que tenga un proceso de mitigación modificando las causas como la inadecuada altura y ángulo de reposo de la ruma, así como la insuficiente o mala colocación de las mantas protectoras que permite el desplazamiento del material particulado por el viento.

La generación de polvos por excesiva manipulación en la recepción, almacenaje en rumas, mezclas de los concentrados procedentes de lotes pequeños, despachos y transporte al puerto.

Desconocimiento de caracteres meteorológicos. La humedad la lluvia y los vientos son factores naturales que se deben tener en cuenta en el manejo de las rumas. La dirección del viento y su velocidad permitirá tomar las medidas de seguridad para evitar el traslado de material particulado, según los reportes, han llegado a PTS de 320.6 µg/m³ con contenido de plomo de 0.41 µg/m³.

Dentro de los efectos de la contaminación del aire se consideran los impactos en la salud pública, expresados mediante los indicadores más frecuentes; en aumento en la morbilidad expresada mediante incrementos de consultas y hospitalizaciones por causa respiratoria, por neumonía, enfermedad pulmonar, asma; y mediante la medición del ausentismo escolar y ausentismo laboral.

b) ENUNCIADO DEL PROBLEMA

- b.1) ¿De qué manera inciden las partículas de plomo en la salud de los niños en el Puerto del Callao?
- b.2) ¿De qué manera el coeficiente intelectual de los niños se ve influenciado por las partículas en el Puerto del Callao?
- b.3) ¿Cuál es el grado de contaminación debido a los elementos metálicos en la sangre?
- b.4) ¿Cómo incide la contaminación del plomo en la personalidad de los niños del Puerto del Callao?
- b.5) ¿El factor socioeconómico influye en la contaminación por material particulado (PM)₁₀ de los pobladores de los AA.HH. aledaño a los almacenes en el Puerto del Callao?

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

OBJETIVO GENERAL

Determinar elementos metálicos como contaminantes ambientales en partículas $(PM)_{10}$ generados por las operaciones en los almacenes de concentrados de minerales en el Puerto del Callao.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinación de las partículas suspendidas en las zonas aledañas a los almacenes de concentrados de minerales.
2. Identificación de elementos metálicos en partículas $(PM)_{10}$ en las zonas aledañas a los almacenes de concentrados de minerales.
3. Incidencia de los elementos metálicos encontrados en las zonas aledañas a los almacenes de concentrados de minerales.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La presente tesis se justifica por su:

a) NATURALEZA

No se han realizado investigaciones en el puerto del Callao sobre contaminantes ambientales de elementos metálicos en material particulado (PM)₁₀.

El problema de la contaminación del plomo en el puerto del Callao es tomado como problemática de salud regional y nacional a partir de los años 1998 y 1999, a través de estudios realizados por la Dirección General de Salud Ambiental del Ministerio de salud, determinándose que la contaminación era debido a los concentrados de minerales (plomo) existentes en los depósitos de minerales colindantes al terminal marítimo y que ha estado allí por años. La fuente importante de información apunta hacia los depósitos de concentrados como origen de la contaminación en el puerto del Callao.

b) MAGNITUD

El desconocimiento de la existencia de fuentes contaminantes en zonas urbano – industriales y la cercanía de las viviendas hace que la población del Callao sea afectada por tales contaminantes y la magnitud del problema sea cada vez mayor, ya que los pobladores ignoran el grado de contaminación de éstas.

Casos estudiados ya varios años, indican que en la zona se hallan los asentamientos humanos de Puerto Nuevo, Chacaritas, Barrio Fiscal y otros,

los mismos que están rodeados de depósitos de minerales apilados en rumas al descubierto. Los vientos forman una densa polvareda que contiene residuos del mineral el que termina asentándose en paredes, techos, cordeles, cabellos y piel de los pobladores y por supuesto, también introduciéndose en el organismo a través de la respiración.

La población afectada entre adultos, niños y mujeres en estado de embarazo, llegan a cantidades alarmantes de intoxicación y es así que la DISA – CALLAO declara en emergencia sanitaria a la zona contaminada (Setiembre del 2001) al confirmar que solo el 4.1% de los niños se encuentran por debajo del límite máximo recomendable internacionalmente.

c) TRASCENDENCIA

El problema como objeto de estudio es de trascendencia por sus consecuencias y por afectar a un gran número de residentes en los alrededores de las zonas identificadas como foco de contaminación en la Provincia Constitucional del Callao.

Según las estadísticas de la Dirección General de Minería del MEM por el puerto de el Callao se exportan 1'600,000 toneladas métricas/año, provenientes de las principales empresas productoras de concentrados del sur, norte y sierra central, transportados por ferrocarril y camiones, con una ruta donde se desprende de las cifras que el problema no sólo está en los

depósitos en tránsito a los barcos, si no en toda la ruta de transporte donde se va regando el mineral.

d) PRÁCTICA U ORGANIZACIONAL

Los resultados de la investigación podrán ser aplicados en beneficio de los pobladores residentes en las zonas identificadas como focos de contaminación en la Provincia Constitucional del Callao.

Los resultados de la investigación servirán para que organizaciones encargadas del control medioambiental decidan sobre qué políticas emplear para mitigar las fuentes de contaminación.

2. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL

2.1 ANTECEDENTES

Para identificar el problema de la investigación fue necesario revisar la información relacionada a la contaminación de material particulado en la fracción respirable (PM)₁₀.

Torres, 2007, con el estudio de caracterización de metales pesados en la fracción respirable de material particulado, permiten observar los grados de contaminación relacionados a (PM)₁₀, determinándose las concentraciones promedio ambiental de níquel y las concentraciones máximas promedio de plomo, cromo y cadmio.

Díaz, 2006, de acuerdo con los datos de monitoreo de la calidad de aire de Quito, el material particulado constituye uno de los contaminantes que más recurrencia presenta excedencias del límite máximo permitido,, caracterizando las muestras de (PM)₁₀, para determinar los contenidos de polvo mineral e iones, permitiendo tener aproximaciones sobre los orígenes (fuentes de emisión) de este contaminante y, a partir de ello, datos más objetivos para definir la estrategia de control.

Puga, 2006, evalúa la contaminación por metales pesados en suelo, en San Francisco del Oro – México, en el área de la presa de Jales, siendo ésta de confinamiento de los desechos de la industria minera. La concentración de metales se evaluó utilizando la técnica ICP y la de espectrofotometría por absorción atómica, todos los elementos sobrepasan los rasgos permisibles establecidos por las agencias internacionales.

Carrasquero, 2006, cuantifica los niveles de plomo en suelos y polvo de las calles del casco central de la ciudad de Maracay, por digestión ácida con agua regia y por espectrofotometría de absorción atómica de llama. La distribución vertical del metal pesado en los suelos refleja una alta acumulación en los estratos superficiales que es consistente con un proceso de contaminación de origen antropogénico.

Ubillus, 2003, investigación sobre la presencia de plomo en las zonas adyacentes de la refinería de petróleo de Talara, la selección de las zonas adecuadas de monitoreo, correspondiendo a quince días alternados y a los meses de enero y febrero, encontrándose que los resultados no son alarmantes ya que Talara mantiene niveles bajos de contaminación, básicamente porque la refinería no emite gases de combustión de plomo tetraetilico, porque la mayoría de los vehículo son impulsados por petróleo Diesel Nº 2 que no contiene aditivos a base de plomo.

Aguilera (Proyecto Europeo Apehis), el impacto en salud de la contaminación atmosférica por partículas en suspensión, para lo que se han utilizado dos indicadores distintos: Humos Negros (HN) y partículas en suspensión menores a 10 μm (PM_{10}). La evaluación del impacto en salud (EIS) se ha realizado mediante el cálculo de la fracción atribuible a la contaminación por partículas. En el caso de (PM_{10}) se ha calculado el impacto debido a los efectos de la contaminación a corto plazo, los acumulados hasta 40 días después, y a largo plazo. Para NH se han calculado efectos a corto plazo.

Iglesias, 2001, incluye el monitoreo de calidad de aire en ocho estaciones, distribuidas en diferentes distritos de Lima y Callao, la medición del material particulado, plomo y arsénico en (PM_{10}) en tres estaciones del año, a fines de verano, el invierno y primavera.

Comas, resultó como la estación que tuvo una concentración de (PM_{10}) de 240 mg/m^3 , y concentración de plomo en (PM_{10}) la estación de monitoreo del Callao.

Machado, evalúa cuatro metales traza (Pb, Ni, Zn, Cr), generado por fuentes móviles de material particulado, sedimentos viales y suelo en una zona de alta densidad vehicular. Las muestras fueron colectadas en sitios considerados de emisión y dispersión durante las épocas de sequía y de lluvia, empleando muestreador de bajo volumen con filtros de fibra de cuarzo para muestras de (PM_{10}) con una frecuencia de una muestra cada tres días.

2.2 BASES TEÓRICAS DE LA INVESTIGACIÓN

2.2.1 DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LA PROVINCIA CONSTITUCIONAL DEL CALLAO

La Provincia Constitucional del Callao se encuentra ubicada en la parte central de la costa peruana del departamento de Lima, sus coordenadas geográficas son: 12°03'54" L.S y 77°09'03" L.W.

RELIEVE

El relieve casi plano con pendientes suaves, le da la configuración de planicie, así como también se observan en el relieve terrazas marinas y fluviales que están cubiertas por capas de arena, que posiblemente tienen su origen en la última regresión marina.

CLIMA

El clima del área es relativamente uniforme y sin contrastes térmicos acentuados es el factor dominante del paisaje durante 7 a 9 meses del año, desaparecen temporalmente y parcialmente durante el verano austral.

Las aguas frías de la corriente oceánica frente al litoral o el flujo de las masas de aire con mayor temperatura que las aguas marinas, tanto por su origen como por el efecto de la subsidencia del sistema isobárico permanente del anticiclón del Pacífico Sur, dan lugar a la formación de grandes masas de estratos con la

consiguiente inversión térmica entre los 600 a 800 metros de altura en la atmósfera.

La humedad relativa es muy alta, la medida anual varía entre 84 y 98%, disminuyendo sensiblemente a una distancia de 40 a 45 Km del mar.

Las precipitaciones son además escasas, tanto en el tiempo como en el espacio, aunque en ciertas épocas estas precipitaciones adquieren la forma de una lluvia muy ligera (3.0 mm).

En consecuencia el clima del Callao, que geográficamente corresponde a la Costa Central del Perú es relativamente uniforme.

2.2.2 CONTAMINACIÓN

Para entender de manera más integral a la contaminación, se examinó a diferentes autores y se notó coincidencia de criterios, ya que se trata de un concepto ya ajustado por la comunidad científica. La mayoría de autores coinciden en señalar a la contaminación como “la situación creada por la presencia en el ambiente de sustancias o formas de energía, en tal cantidad y con una duración tal de su acción, que son susceptibles de provocar efectos perjudiciales o de causar molestias”.

LIDEMA³, 1998, indica que la contaminación ocurre “cuando alguna sustancia (agente contaminante), que produce efectos nocivos para los seres vivos, se acumula en cantidades que la naturaleza no puede reciclar”.

La Royal Commission of Environmental Pollution del Reino Unido, 2004, la define como “la introducción por el hombre en el entorno de sustancias o energía propensas a causar riesgos a la salud humana, daño a los recursos vivos y a los sistemas ecológicos, en perjuicio a los bienes e infraestructuras y paisajes, o a interferir con los legítimos usos del entorno”.

Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), 2006, “la contaminación del medio por el hombre, directa o indirectamente, tiene lugar por la introducción de sustancias o energías en el entorno, produciendo efectos nocivos en la naturaleza así como poniendo en peligro la salud humana, dañando a los recursos vivos o interfiriendo su disfrute u otros usos legítimos del entorno”.

2.3 MATERIAL PARTICULADO (PM)₁₀

Uno de los principales indicadores de contaminación, es el material particulado suspendido en el aire. Las partículas son materiales sólidos o líquidos que viajan en el aire con dimensiones mayores a las moleculares, originadas desde una

³ LIDEMA, Liga de Defensa del Medio Ambiente

gran variedad de fuentes y que poseen un rango de propiedades morfológicas, químicas, físicas y termodinámicas muy variadas. La mayoría de las partículas se encuentran en estado sólido pero también existen partículas en estado líquido. Otras pueden estar formadas por porciones sólidas rodeadas de coberturas líquidas⁴.

El material particulado puede ser primario o secundario. Las partículas primarias están compuestas por material emitido directamente a la atmósfera. Dentro de esta categoría se incluyen aquellas partículas generadas por procesos mecánicos y de combustión, así como las formadas por la condensación de vapores de alta temperatura. La concentración de partículas primarias depende de su velocidad de emisión, transporte, dispersión y remoción desde la atmósfera.

Las partículas secundarias son aquellas que se forman a partir de vapores condensables formados por reacciones químicas en donde están involucrados precursores en fase gaseosa. Los procesos de formación de partículas secundarias pueden dar origen a partículas nuevas o a la adición de material particulado a partículas preexistentes⁵.

⁴Us. Environmental Protection Agency. Air Quality Criteria for Particulate Matter Vol II. April, 1996 EPA 600/P-95/001aF

⁵Herrera, J y Rodríguez, S. Informe Monitoreo de la calidad del aire Año 2004. PECAIRE - UNA

El diámetro de una partícula se puede determinar geoméricamente, a partir de microscopia óptica o electrónica, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico. El diámetro es una propiedad obvia de una partícula esférica, sin embargo muchas veces las partículas atmosféricas pueden ser cúbicas, cilíndricas o amorfas, debido a esto sus diámetros son a menudo descritos como diámetros equivalentes. Dos parámetros que son usados comúnmente como diámetros equivalentes son el diámetro de Stokes y el aerodinámico. El diámetro de Stokes D_p , describe el tamaño de la partícula basado en la fuerza de arrastre aerodinámica impartida sobre una partícula cuando su velocidad difiere de la del fluido en donde se encuentra contenida. Para una partícula esférica D_p es igual al diámetro físico de la partícula mientras que para partículas de forma irregular, D_p es el diámetro de una esfera equivalente que tendría la misma resistencia aerodinámica que la partícula en cuestión.

El diámetro aerodinámico D_a , depende de la densidad de la partícula y se define como el diámetro de una partícula esférica que posee una velocidad de sedimentación similar a la partícula en cuestión, pero con una densidad igual a 1 g/cm^3 . Partículas con el mismo tamaño físico y forma pero con diferentes densidades pueden tener el mismo diámetro de Stokes pero diferente diámetro aerodinámico.

Existen tres criterios principales que se utilizan para clasificar las partículas de acuerdo con su tamaño: modal, basado en la observación de las distribuciones

por tamaño en el ambiente y sus mecanismos de formación; dosimétrica, fundamentada en la capacidad de las partículas de penetrar en distintos compartimentos del sistema respiratorio y muestreo selectivo de tamaño. El muestreo selectivo de tamaño implica la recolección de partículas por debajo de un tamaño aerodinámico especificado, usualmente definido por el diámetro al cual un equipo muestreador tiene un 50% de eficiencia de recolección.

Las partículas $(PM)_{10}$ son todas aquellas que son recolectadas con un 50% de eficiencia con un muestreador de alto volumen cuyo diámetro o punto de corte es de 10 μm . La concentración de $(PM)_{10}$ en el aire es un indicador de los niveles de partículas presentes en el medio, que tienen la capacidad de ingresar a la zona torácica del sistema respiratorio; el monitoreo se realiza tres veces por semana los días lunes, miércoles y viernes.

2.4 TOXICIDAD DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS – EFECTOS EN LA SALUD

2.4.1 PLOMO

El plomo está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero normalmente el riesgo máximo surge de las emisiones en el ambiente asociadas al uso humano del metal y de sus derivados. Los humos y el polvo proceden de la fundición del plomo, de la fabricación de insecticidas, pinturas, vidrios y baterías de

almacenamiento; y de las gasolinas que contienen aditivos de plomo. Los lodos cloacales pueden contener niveles muy altos de plomo y su uso como fertilizante puede contaminar los suelos. Los altos niveles pueden encontrarse en el aire urbano de resultas de grandes densidades de tráfico y la emisión asociada de plomo a partir de los aditivos de la gasolina.

El plomo afecta a los microorganismos retardando la degradación heterótrofa de la materia orgánica. Poco se sabe sobre la toxicidad del plomo respecto a las plantas, en las cuales tiende a ubicarse en el sistema radicular. Los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión. Sólo el tetraetilo de plomo puede ser absorbido a través de la piel intacta. La absorción es muy lenta pero la excreción es incluso más lenta, de manera que el plomo tiende a acumularse. La mayor parte del plomo es absorbido por los glóbulos rojos y circula a través del cuerpo, pudiéndose concentrar inicialmente en el hígado y los riñones. A continuación puede pasar a los huesos, los dientes y el cerebro. En los huesos, el plomo queda inmovilizado y no contribuye a la toxicidad inmediata, pero es un peligro potencial, puesto que puede movilizarse durante las enfermedades con fiebre, de resultas de un tratamiento con cortisona, y en la vejez.

La anemia es el primer síntoma del envejecimiento crónico producido por el plomo en los animales, dado que interfiere en la síntesis del grupo hemo. Esto está asociado a síntomas abdominales, que pueden incluir náuseas, vómitos y dolores abdominales. Más grave es la degeneración del tejido en el sistema nervioso central, que también se observa, especialmente en los niños.

El conocimiento de los peligros debidos al plomo ha provocado medidas para reducir la contribución humana a la carga ambiental. En particular se están realizando progresos que tienden a la eliminación de los aditivos de plomo de la gasolina. Además, las cañerías y los depósitos de Plomo, que inicialmente transportaban gran parte del agua para beber, están siendo substituidos por tuberías y depósitos de cobre y plástico. Estas dos medidas deben asegurar que el peligro para la mayoría de la población humana sea despreciable. No obstante, todavía existe el riesgo de que los niños coman granos de pintura conteniendo plomo o incluso masquen tubos de dentífrico formados por aleaciones de Plomo.

2.4.2 CADMIO

El Cadmio se encuentra normalmente en el suelo y en el agua en bajas concentraciones. Usualmente, se extrae a partir de minerales de Zinc, especialmente Sulfuro de Zinc. Industrialmente el Cadmio se usa como agente antifricción, como agente antioxidación y en aleaciones. También se usa en los semiconductores, las varillas de control para los reactores nucleares, las bases de electrodeposición, la manufactura de PVC y las baterías. En el ambiente, el Cadmio es peligroso porque muchas plantas y algunos animales lo absorben eficazmente y lo concentran dentro de sus tejidos. No obstante, de ordinario la retención a partir del alimento por parte de los mamíferos es baja pero la absorción aumenta si los mamíferos están sometidos a una dieta baja en Calcio. Una vez absorbido, el Cadmio se asocia con las proteínas

de bajo peso molecular, metalotioneína, y se acumula en los riñones, el hígado y los órganos reproductores. Dosis muy pequeñas pueden causar vómitos, diarrea y colitis. La exposición continua al Cadmio causa hipertensión, agrandamiento de corazón y muerte prematura. Existen ciertas pruebas que sugieren que el Cadmio puede inducir anormalidades cromosómicas y puede ejercer efectos carcinógenos en los pulmones.

En 1955 se produjo un incidente de envenenamiento con Cadmio en el Japón septentrional, causado por la acumulación de Cadmio en el arroz y la soja. Este envenenamiento estuvo caracterizado por un lumbago extremo y el colapso esquelético, debido aparentemente al aumento de la porosidad de los huesos causado por la inhibición de los mecanismos de reparación de los huesos. Aparte todo esto, el principal peligro afecta a las personas que trabajan en las industrias que usan Cadmio, con las cuales deben tomarse las precauciones adecuadas.

2.4.3 ZINC

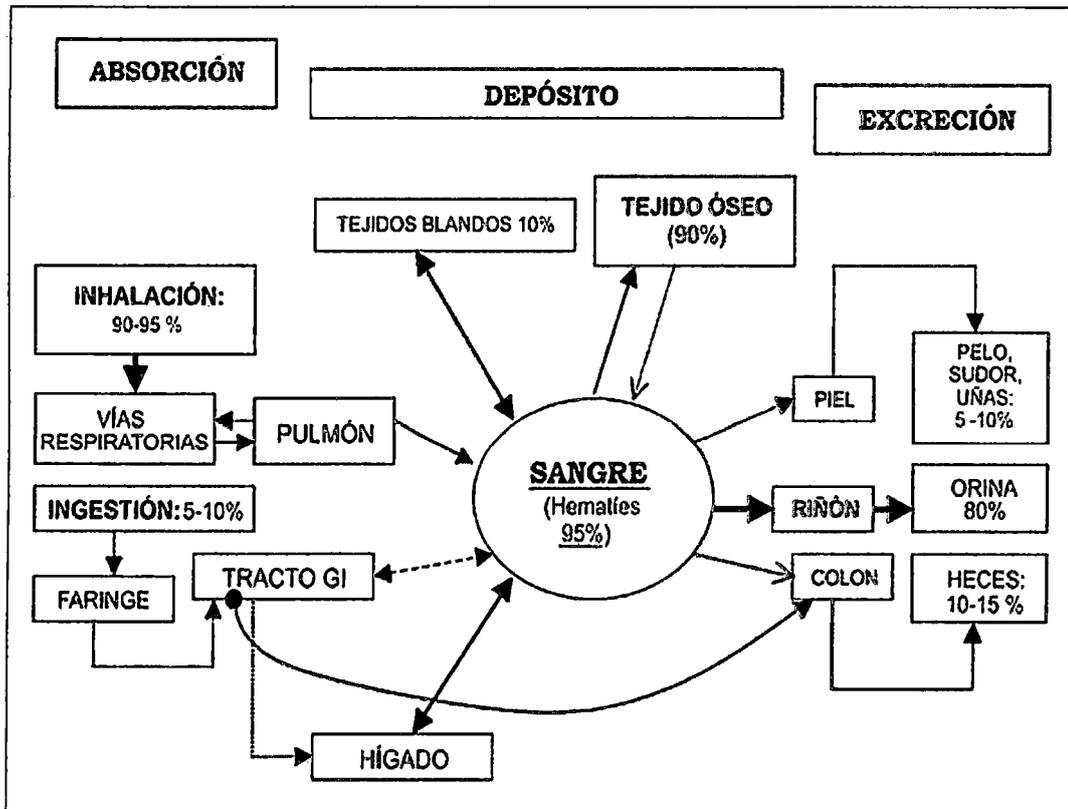
El Zinc constituye sólo el 0,004% de la corteza terrestre. Su uso más importante consiste en recubrir otros metales, particularmente en el hierro y el acero galvanizados. Es un micronutriente esencial y por lo general se considera como uno de los elementos menos peligrosos, aunque su toxicidad puede aumentar debido a la presencia de arsénico, plomo, cadmio y antimonio como impurezas. Se han observado efectos tóxicos debido a la inhalación de humos

procedentes de baños en los que se efectúa la galvanoplastia. La «fiebre del Zinc» producida viene caracterizada por escalofríos, fiebre y náuseas. La eliminación de los humos de Cloruro de Zinc algunas veces ha causado un edema mortal en los pulmones. Los contenedores de Zinc o los contenedores galvanizados no son recomendados para el almacenamiento de alimentos, pero son aceptables para el almacenamiento de agua para beber. Esto es debido a que los alimentos ácidos pueden disolver suficiente Zinc como para causar envenenamiento. Un factor que sirve para minimizar el riesgo del envenenamiento con Zinc es que dicho elemento se pierde a lo largo de las cadenas tróficas, a diferencia del metilmercurio o del metilcadmio, que se acumulan.

TABLA Nº 1: VÍAS DE ELIMINACIÓN DEL PLOMO EN EL HOMBRE

	µg de plomo eliminado por día	%
Orina	36	76
Secreciones gastrointestinales.	8	16
Estructuras epiteliales, sudor, otras vías.	4	8

FIGURA Nº 1: MODELO METABÓLICO DEL PLOMO EN EL SER HUMANO



Fuente: El autor

2.4.4 NORMAS DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL

- Decreto Ley Nº 613: "código del Medio Ambiente y Recursos Naturales" – Setiembre 1990.
- Decreto Supremo Nº 044-1998-PCM Reglamento para la aprobación de ECAs y LMPs.
- Decreto Supremo Nº 022-2001-SA: "Reglamento Sanitario para las actividades de Saneamiento Ambiental en viviendas y establecimientos

comerciales, industriales y de servicios”.

- Decreto Supremo N° 074-2001-PCM Reglamento de ECAs.
- Ley N° 27446 Ley del Sistema Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental.
- Ley N° 28611, Ley General del Ambiente.
- Ley N° 26842, Ley de Salud, Art. 105.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

3.1.1 MATERIALES DE LABORATORIO

Vasos de precipitados de 50, 100, 250 ml.

Pipetas automáticas de 50, 100 ml.

Lancetas automáticas y descartables

Espátulas de acero inoxidable

Frascos de PV 100, 500 ml.

Matraz aforado con tapa de 25, 50, 100 ml.

Guantes de hule

Mascarilla protectora

Toallas esterilizadas libres de metal

Algodón hidrófilo

Frasco lavador

Varilla de vidrio

Tamiz de 10 micras

Tijera de acero inoxidable

Lápiz marcador de vidrio

Desecador de vidrio con sílica gel (deshidratante)

Detergente biodegradable libre de metales

Balanza analítica – sensibilidad 0,001 mg.

Estufa con control de temperatura 0 – 200°C

Potenciómetro – pH Meter – Electrodo combinado

Espectrofotómetro UV-VIS – Perkin Elmer – Doble haz lambda – 3B

Espectrofotómetro de absorción atómica – Doble Haz – Modelo 3110

Lámpara de cátodo hueco de Pb, Cd, Zn, Ca, Si.

Cocinilla eléctrica

Papel Whatman Nº 42

Muestreador Hi-Vol (1.3 – 1.7 m³/min de aspersión)

Horno mufla 0 – 900°C

Celdas portamuestra de cuarzo (UV-VIS)

3.1.2 REACTIVOS

Ácido clorhídrico Q.P.

Ácido sulfúrico Q.P.

Ácido nítrico Q.P.

Alcohol etílico Q.P.

Agua bi-destilada, destilada Q.P.

Solución Buffer pH 4 y 7 Q.P.

Solución estándar de Plomo 1000 ppm

Solución estándar de Cadmio 1000 ppm

Acetileno Q.P.

Solución estándar de Zinc 1000 ppm.

Óxido de Lantano Q.P.

N-butanol Q.P.

Trietanolamina Q.P.

Ácido sulfanílico Q.P.

Acetona Q.P.

N-naftil(1)-etilendiamina diclorhidrato Q.P.

Ácido fosfórico Q.P.

Fosfato diatómico Q.P.

Solución Buffer 7,2 Q.P.

3.2 TÉCNICA DE RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

La ley de Stokes aporta el enfoque básico para la recolección de particulados en suspensión.

Cuando se opera en aire prácticamente estacionario la geometría del dispositivo de toma de muestras de alto volumen aprovecha el tejado inclinado que le cobija para obligar al aire que entra en el dispositivo a cambiar su dirección al menos en 90° antes de alcanzar el filtro horizontal.

Las partículas que siguen arrastradas por el aire antes de la filtración horizontal han cumplido con la definición para polvo realmente en suspensión, polvo que no sedimenta bajo la fuerza de la gravedad.

3.3 MÉTODOS

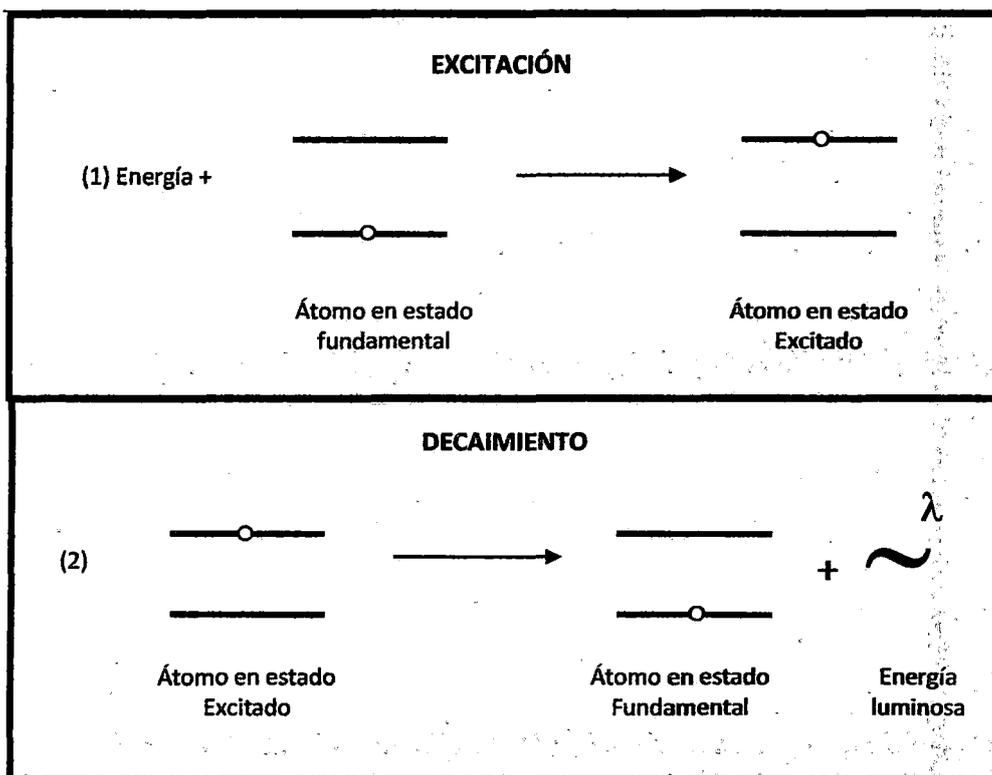
3.3.1 MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

▪ EL ÁTOMO Y LA ESPECTROSCOPIA ATÓMICA

La ciencia de espectroscopia de absorción atómica ha producido tres técnicas de uso analítico: la emisión, la absorción y la fluorescencia. Con el objeto de entender la interrelación entre estas técnicas, se hace necesario tener un conocimiento del átomo y de los procesos atómicos involucrados en cada una de estas técnicas.

El átomo está, de hecho, constituido por un núcleo rodeado por electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones que está directamente relacionado con el núcleo atómico y que juntamente con él, da una estructura orbital, que es única para cada elemento. Los electrones ocupan posiciones orbitales en una forma predecible y ordenada. La configuración más estable y de más bajo contenido energético, es conocida como "estado fundamental" y es la configuración orbital normal para el átomo.

FIGURA Nº 2: EXCITACIÓN Y DECAIMIENTO



Fuente: *Beaty, Richard. 1993*

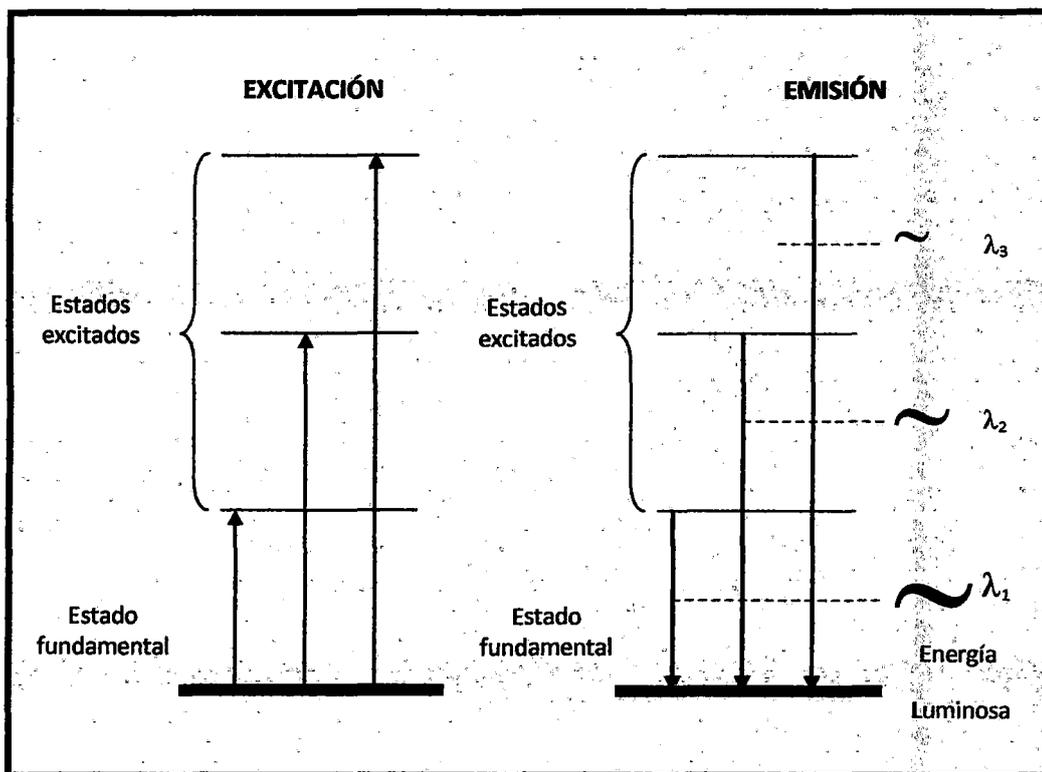
Si a un átomo se aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por él e inducirá que el electrón exterior sea promovido a un orbital menos estable o estado excitado. Como este estado es inestable, el átomo inmediatamente y espontáneamente retornará a su configuración fundamental. El electrón por lo tanto retornará a su orbital inicial estable y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. El proceso es ilustrado en la Figura Nº 2. note que el paso 1 del proceso, excitación, es producido al suministrar la energía. El proceso inverso de decaimiento del paso 2, emisión de luz, ocurre espontáneamente.

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento. Como la configuración orbital de un átomo grande puede ser compleja, existen muchas transiciones electrónicas posibles y cada una de ellas resultará en la emisión de luz de una determinada longitud de onda, como se ilustra gráficamente en la Figura Nº 3.

El proceso de excitación y decaimiento al estado fundamental es común a los tres campos de la espectroscopia atómica. Por esta razón, ya sea la energía absorbida en el proceso de excitación o la emitida en el proceso de decaimiento, puede ser medida y usada para propósito analítico.

En la emisión atómica, la muestra es sometida a una alta energía y temperatura, con el objeto de producir átomos al estado excitado, capaces de emitir luz. La fuente de energía puede ser un arco eléctrico, una llama, o más recientemente un plasma. El espectro de emisión de un elemento expuesto a una de estas fuentes de energía, consiste de una colección de bandas correspondientes a las longitudes de onda permitidas, comúnmente llamadas líneas de emisión a causa de la naturaleza discreta de las longitudes de onda emitidas. Este espectro de emisión puede usarse como una característica única para la identificación cualitativa del elemento. La emisión atómica utilizando un arco eléctrico, ha sido ampliamente empleada en análisis cualitativos.

FIGURA Nº 3: EXCITACIÓN Y EMISIÓN



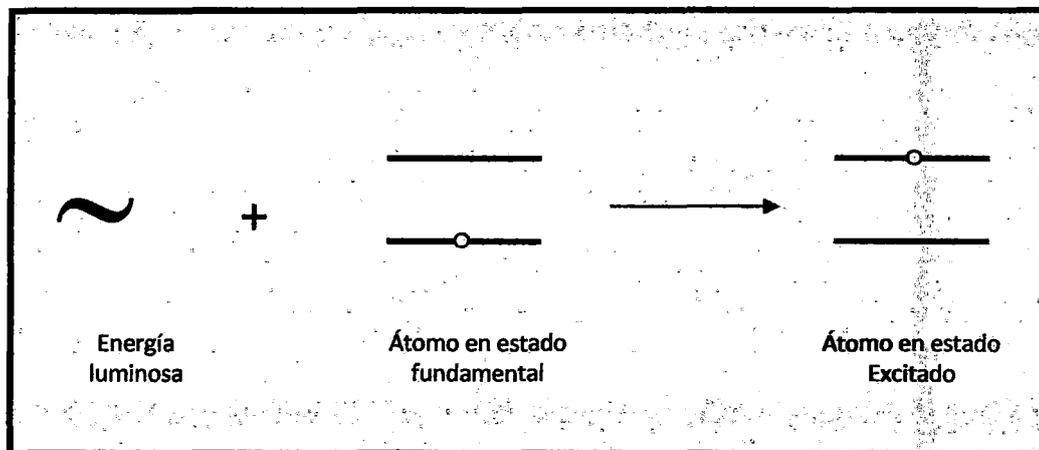
Fuente: Beaty, Richard. 1993

Las técnicas de emisión también pueden usarse para determinar "cuanto" de un elemento presente en una muestra. Para un análisis "cuantitativo" se mide la intensidad de la luz emitida a la longitud de onda del elemento por determinarse. La intensidad de la emisión a esta longitud de onda será cada vez más alta conforme se incrementa el número de átomos del analito. La técnica de fotometría de llama es una aplicación de la emisión atómica en el análisis cuantitativo.

Cuando la luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre

en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasa al estado excitado, éste proceso es conocido como absorción atómica. Este proceso está ilustrado en la Figura N° 4. Note la similitud entre esta ilustración y el paso 1 de la Figura N° 2, la luz que es la fuente de la oxidación del átomo en la Figura N° 4, es simplemente una forma específica de energía.

FIGURA N° 4: PROCESO DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA



Fuente: Beaty, Richard. 1993

La propiedad de un átomo de absorber luz de longitud de onda específica, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica.

La característica de interés en las medidas por absorción atómica, es el monto de luz, a la longitud de onda resonante, que es absorbida, cuando la luz pasa a través de una nube atómica. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad que de ésta será absorbida se incrementará en una forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa del

analito presente, midiendo la cantidad de luz absorbida. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en la presencia de otros.

La nube de átomos requerida para las mediciones en absorción atómica, es producida por la adición de suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. La aspiración de una solución de la muestra, dentro de una llama alineada con el rayo de luz, sirve para este propósito. Bajo condiciones apropiadas de llamas muchos de los átomos permanecerán en la forma de su estado fundamental y ser capaces de absorber luz de longitud de onda apropiada proveniente de una fuente de luz. La facilidad y la velocidad a la cual se pueden hacer determinaciones exactas y precisas utilizando ésta técnica, han hecho que la absorción atómica sea uno de los métodos más populares para la determinación de metales.

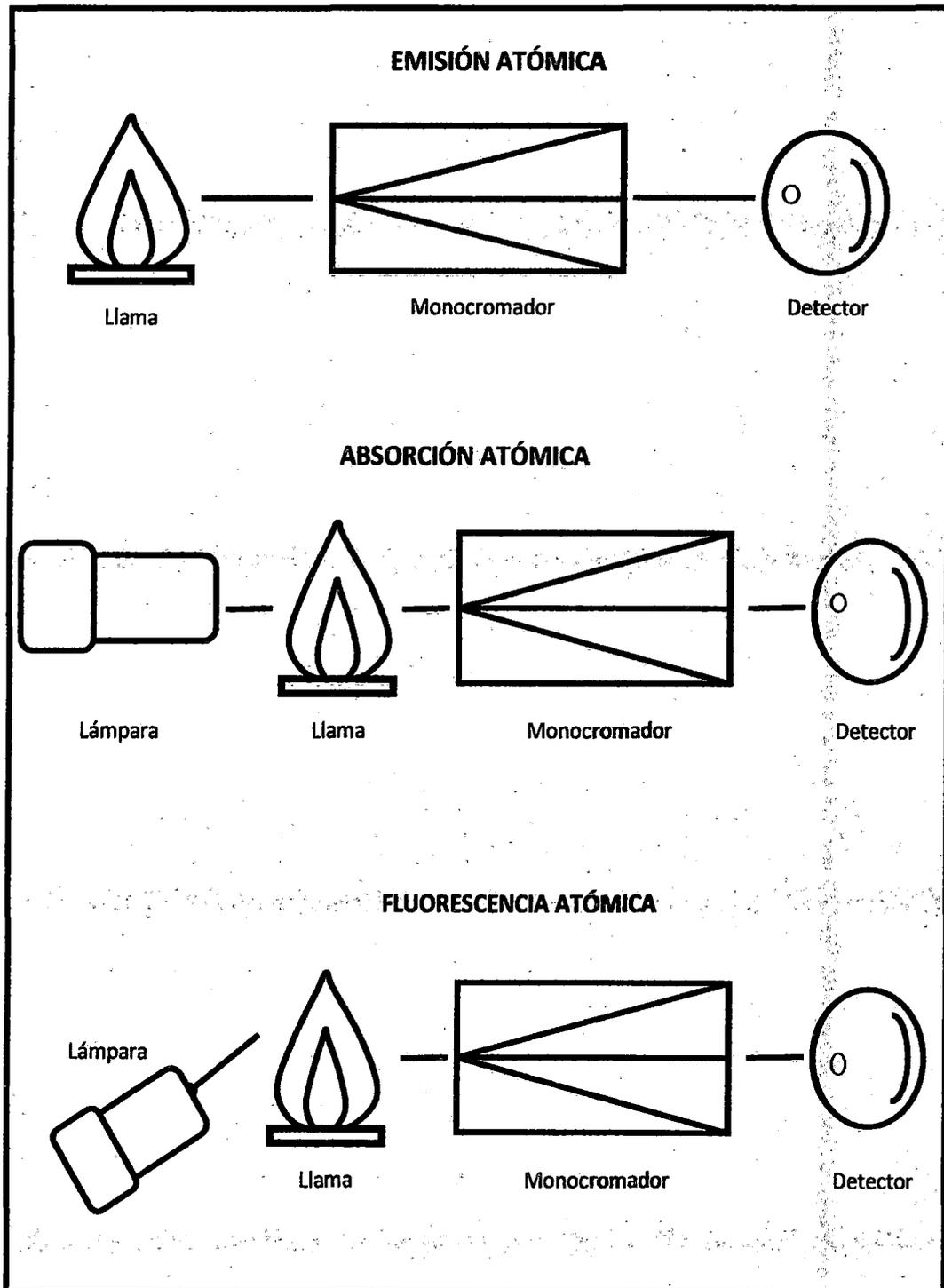
Un tercer campo en la espectroscopia atómica es la fluorescencia atómica. Esta técnica incorpora aspectos de absorción atómica y emisión atómica. Igual que en absorción atómica, los átomos en estado fundamental oxigenados por la llama, son excitados al hacerse añadir un rayo de luz sobre el vapor atómico. En vez de cuantificar la cantidad de luz absorbida en el proceso, se mide la emisión resultante del decaimiento de los átomos excitados por la fuente de luz. La intensidad de esta "fluorescencia" se incrementa conforme se incrementa la concentración de los átomos, los que sirven de base para una

determinación cuantitativa.

La fuente de energía para la fluorescencia atómica, está fuera del plano del resto del sistema óptico, de manera tal que el detector lumínico, cuantifica sólo la fluorescencia que sucede en la llama y no la luz de la lámpara en sí. Normalmente son más brillantes las lámparas para la fluorescencia atómica que las utilizadas en absorción atómica, con el objeto de incrementar el grado de excitación del átomo y suministrar una más alta sensibilidad con fluorescencia.

La Figura Nº 5, ilustra cómo se implementan las tres técnicas anteriormente descritas. En tanto que la absorción atómica es la más aplicada de las tres técnicas y normalmente ofrece algunas ventajas sobre las otras una mejora las raíces de las exigencias dos, se pueden obtener beneficios particulares ya sea con la emisión o la fluorescencia, en situaciones analíticas especiales.

FIGURA Nº 5: EMISIÓN ATÓMICA

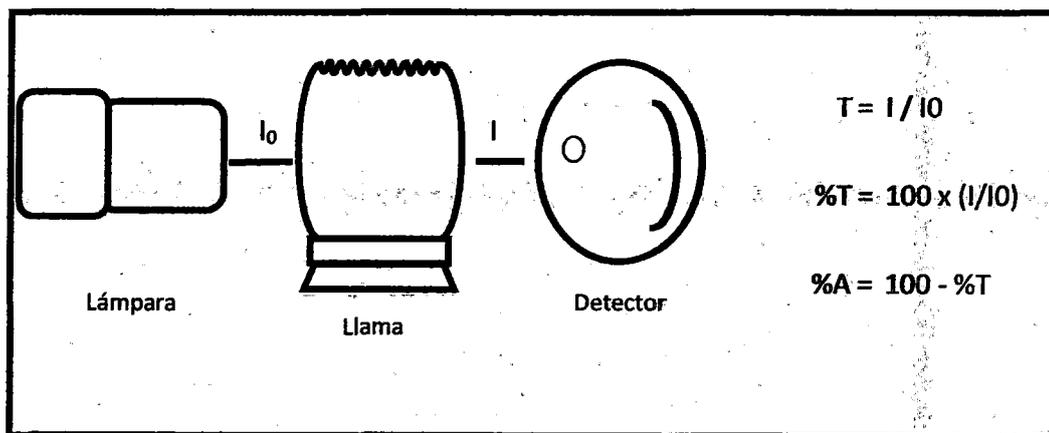


Fuente: *Beaty, Richard. 1993*

▪ **ANÁLISIS CUANTITATIVO POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

El proceso de la absorción atómica está ilustrado en la Figura N° 6; luz, a la longitud de onda de resonancia, de intensidad inicial I_0 , es enfocada sobre la llama, que contiene átomos al estado fundamental. La intensidad inicial de la luz es disminuida en una cantidad determinada por la concentración de los átomos en la llama. Luego la luz es dirigida sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida. La cantidad de la luz absorbida se determina por comparar I a I_0 . Distintos términos afines son empleados para definir la cantidad de luz absorbida que ha tenido lugar.

FIGURA N° 6: PROCESO DE ABSORCIÓN ATÓMICA



Fuente: *Beaty, Richard. 1993*

La transmitancia es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de luz inicial que pasa a través de la llama para incidir en el detector.

$$\%T = 100 \times \frac{I}{I_0}$$

El porcentaje de transmisión es simplemente la transmitancia expresada en términos de porcentaje.

$$\%A = 100 - \%T$$

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión y define el porcentaje de luz inicial que es absorbida en la llama.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Estos términos son fácilmente visualizados sobre una base física.

El cuarto término absorbancia, es puramente una expresión matemática.

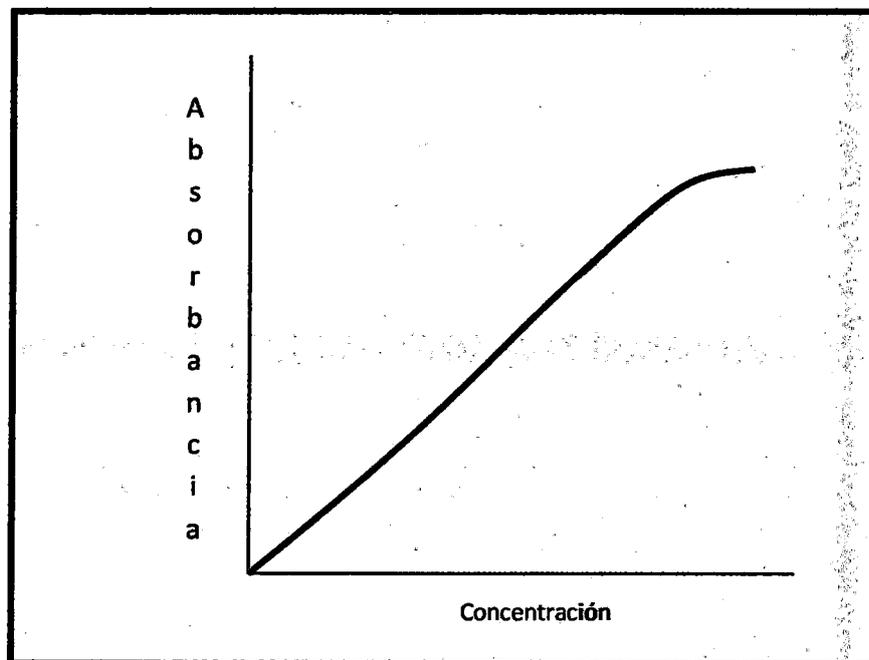
$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log T$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción, pues ésta cantidad guarda una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define esta relación:

$$A = abc$$

En donde "A" es la absorbancia; "a" es el coeficiente de absortividad constante que es característica de las especies que absorben; "b" es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción; y "c" es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción. Esta ecuación simplemente establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes para unas condiciones instrumentales dadas.

FIGURA Nº 7: ABSORBANCIA Y CONCENTRACIÓN



Fuente: Beaty, Richard. 1993

Esta conducta, de proporcionalidad directa entre absorbancia y concentración, es observada en absorción atómica. Cuando la absorbancia de soluciones patrón conteniendo concentraciones conocidas del analito se miden y grafican los resultados de las absorbancias con respecto a la concentración, se establece

una relación de calibración similar a la de la Figura N° 6. en la región en la cual se observa la relación de la ley de Beer, la calibración produce una línea recta. Conforme se incrementa la concentración y la absorbancia, comportamientos no ideales de los procesos de absorción producen una desviación en el desarrollo de la línea recta, como se muestra.

Después que se ha establecido tal curva de calibración, se puede medir la absorbancia de soluciones de concentración desconocida y su concentración directamente de la curva de calibración. En la instrumentación moderna, la calibración se puede hacer en el instrumento para proveer una lectura directa de la concentración desconocida. Desde el advenimiento de las microcomputadoras es simple la calibración exacta, aún en la región no lineal.

▪ **SENSITIVIDAD Y LÍMITES DE DETECCIÓN**

Los términos "sensitividad" y "límite de detección" describen dos características de rendimiento instrumental en absorbancia atómica. La sensitividad es una convención para definir la pendiente de la curva de calibración con respecto a la concentración de cada elemento. Para la absorción atómica con llama, se le expresa en términos de la concentración del elemento, en microgramos por mililitro, requerida para producir una absorción de 1%, o en términos de unidades de absorción, la sensitividad viene a ser los microgramos del elemento por mililitro, que den una absorbancia de 0.0044. Si las medidas son hechas en la región de trabajo lineal, la sensitividad para la absorción atómica de un elemento, puede ser determinada, leyendo la

absorbancia producida por una concentración conocida del elemento y resolviendo la ecuación de proporcionalidad para la concentración que produciría una absorbancia de 0.0044, como se muestra a continuación:

$$\frac{\text{Conc. de estand}}{\text{Abs. medida}} = \frac{\text{Sensitividad}}{0.0044} \rightarrow$$
$$\text{Sensitividad} = \frac{\text{Conc. est} \times 0.0044}{\text{Abs. medida}}$$

La nomenclatura IUPAC usa el término “concentración característica en el lugar de “sensitividad”. Como el último es el término comúnmente usado.

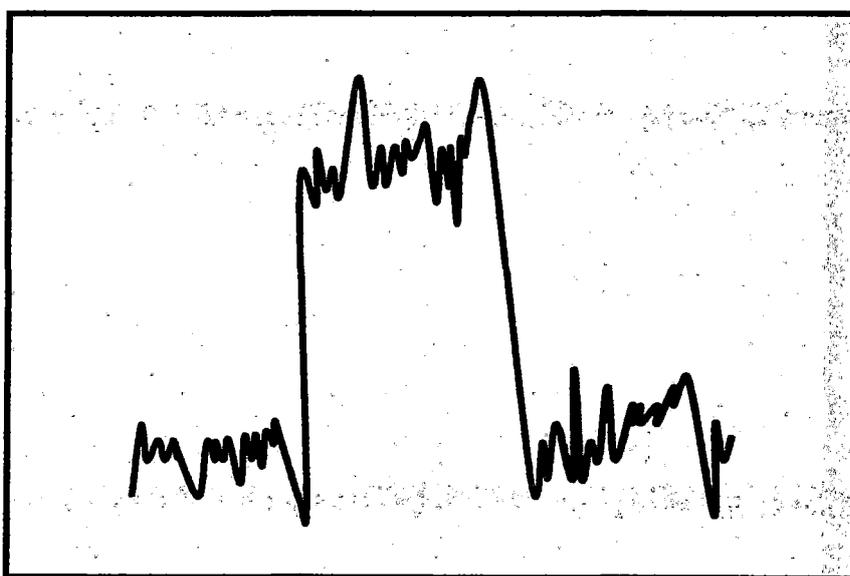
Los valores de sensibilidad para determinadas condiciones instrumentales, son generalmente dada para un instrumento.

El conocimiento de la sensibilidad esperada, permite a un operador, determinar si las condiciones instrumentales están optimizadas y si el instrumento está rindiendo de acuerdo a sus especificaciones, simplemente midiendo la absorbancia de una concentración conocida y comparando el resultado con el valor esperado. Un valor conocido de la sensibilidad también permite predecir el rango de absorbancia que será observada por un rango conocido de concentraciones, que produciría niveles de absorbancia óptimos, simplemente utilizando las relaciones mostradas anteriormente.

Debería mostrarse que sólo la magnitud de la señal de absorción puede ser

precedida del valor dado para la sensibilidad. No nos da información sobre la absorbancia mínima y en consecuencia, sobre la concentración mínima, que puede ser medida. El factor limitante en la medida de pequeños valores de absorbancia, está dado por el ruido o fluctuaciones de la línea de base, la cual no está considerada en el cálculo de la sensibilidad..

FIGURA Nº 8: TRAZADO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN



Fuente: Beaty, Richard. 1993

La definición del “límite de detección” incorpora consideraciones tanto del tamaño de la señal como del ruido de la línea de base, para de esta manera, obtener una indicación de la más baja concentración del elemento que puede ser medida. Se define el límite de detección como la concentración que haga el cociente señal – ruido igual a 2.

La Figura N° 8 ilustra el perfil registrado de una medida de absorción en su límite de detección. Esta es la más baja concentración que puede ser claramente diferenciada de cero.

En resumen, los conceptos de “sensitividad” y “límite de detección” tienen importantes características que deberían ser comprendidas. La sensitividad define sólo el tamaño de la señal de absorción. Sirve como referencia para optimizar el instrumento. Conociendo la sensitividad también es posible determinar la concentración óptima de la muestra para el análisis.

El límite de detección describe las características de la relación señal –a- ruido, para el instrumento. Este término es de gran importancia analítica del instrumento y suministra una forma de estimar el valor mínimo de detección.

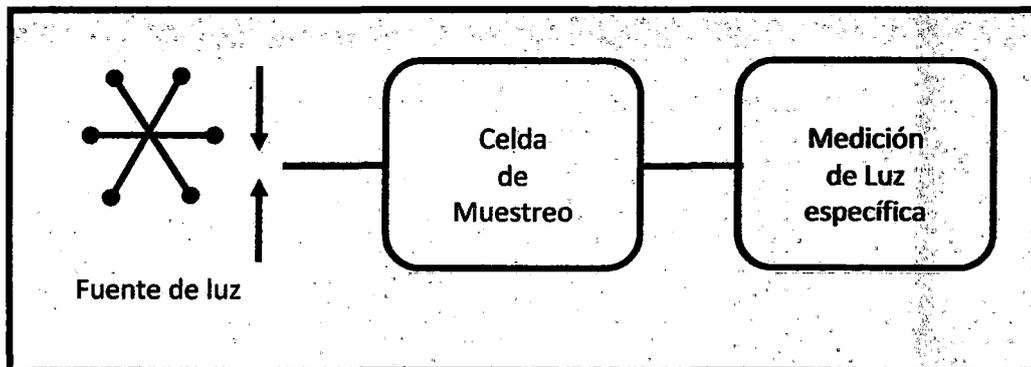
▪ **INSTRUMENTACIÓN DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

COMPONENTES BÁSICOS

Cualquier espectrofotómetro de absorción debe tener componentes que cumplan los tres requerimientos básicos mostrados en la Figura N° 9. Ellos son:

1. Fuente de Luz
2. Celda de Muestreo
3. Medio de medir luz específica

FIGURA Nº 9: COMPONENTES DE ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN

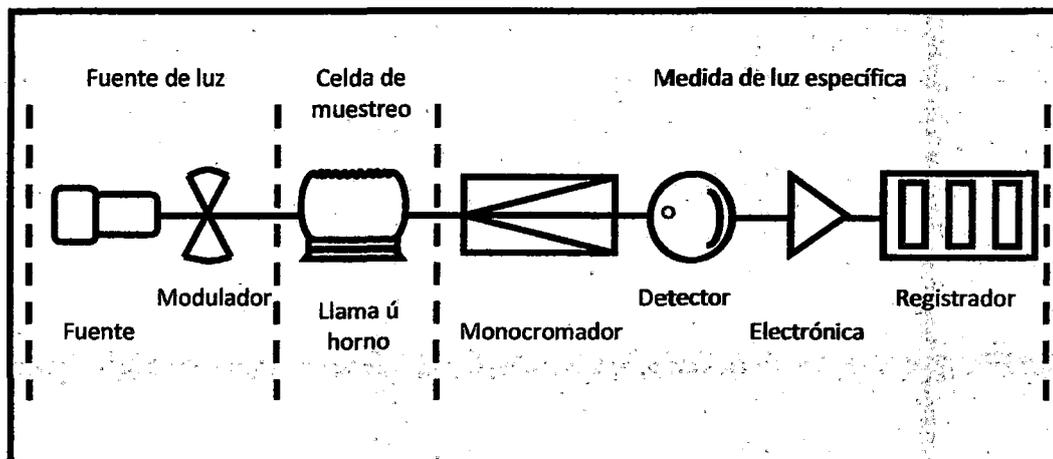


Fuente: *Beaty, Richard. 1993*

En absorción atómica, estas áreas funcionales son implementadas por los componentes ilustrados en la Figura Nº 10. Se requiere de una fuente de luz la cual emita las líneas atómicas características del elemento a ser analizado. Una de las fuentes más ampliamente empleada es la lámpara de cátodo hueco. Estas lámparas son diseñadas para emitir el espectro atómico de un elemento, de esta forma se utilizan lámparas específicas que dependen del elemento que se va a determinar.

También se requiere que la radiación de la fuente, sea modulado (encendido y apagado rápido de la misma) para suministrar una forma de amplificar selectivamente la luz de la lámpara de la fuente e ignorar la emisión de la llama de la celda. Se puede esto lograr pulsando el voltaje de la fuente.

FIGURA N° 10: ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE UN SOLO RAYO



Fuente: *Beaty, Richard. 1993*

Consideraciones especiales se requieren también en lo que se refiere a la celda de muestreo de absorción atómica. Se hace necesario generar un vapor atómico en el paso del rayo de luz de la fuente. Esto se obtiene generalmente al introducir la muestra en un quemador o alternativamente, en un horno eléctricamente calentado que se encuentra alineado en el paso óptico del espectrofotómetro.

Se necesita de algunos componentes para la medición de la luz específica. Un monocromador que dispersa las distintas longitudes de onda de la luz que es emitida de la fuente y separa la línea particular que se emplea para este fin. La selección de una fuente específica y de una longitud de onda particular de aquella fuente, es lo que permite que se pueda efectuar la determinación del elemento seleccionado en presencia de otros.

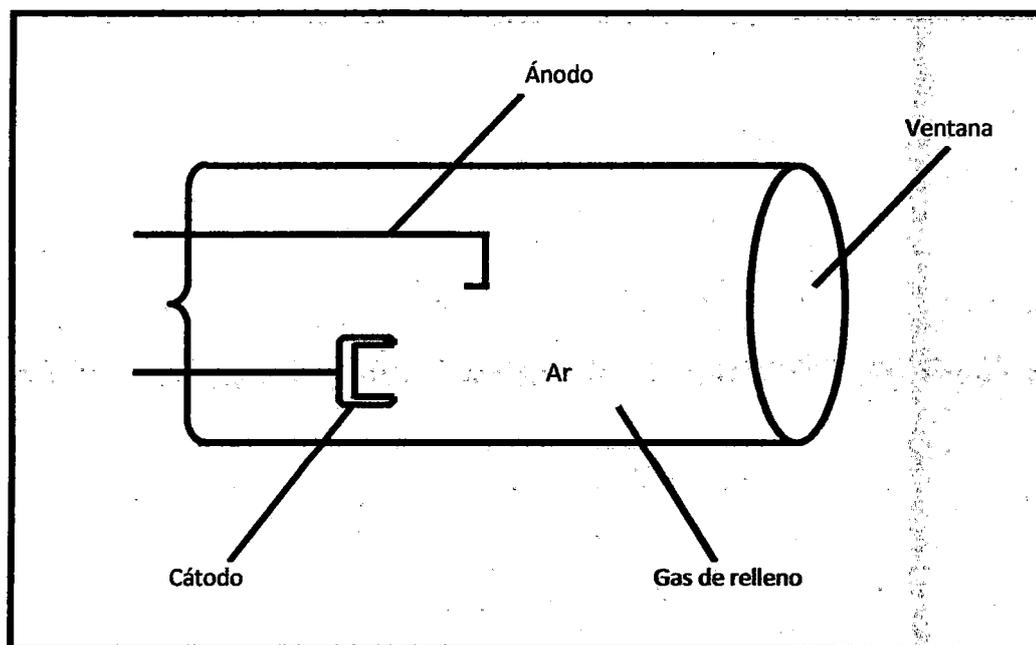
La longitud de onda aislada por el monocromador incide directamente sobre el detector, que sirve como el "ojo" del instrumento. Este es un tubo fotomultiplicador, que produce una corriente eléctrica que depende de la intensidad de la luz, incidente.

La corriente eléctrica del fotomultiplicador es luego amplificada y procesada por la electrónica del instrumento, que produce una señal la cual es medida de la atenuación de la luz que ocurre en la celda de muestreo. Esta señal puede ser posteriormente procesada para producir una lectura en el instrumento dada directamente en unidades de concentración.

FUENTES DE LUZ

Un átomo absorbe luz de longitudes de onda muy discretas. Para poder medir esta absorción de bandas tan angostas con la máxima sensibilidad, es necesario usar una fuente que emite longitudes de onda muy específicas que puedan ser absorbidas por el átomo. Fuentes de líneas muy estrechas no sólo producen alta sensibilidad, sino que también hacen que la absorción atómica sea una técnica analítica muy específica con pocas interferencias espectrales.

FIGURA N° 11: LÁMPARA DE CÁTODO HUECO



Fuente: Perkin Elmer, 1989

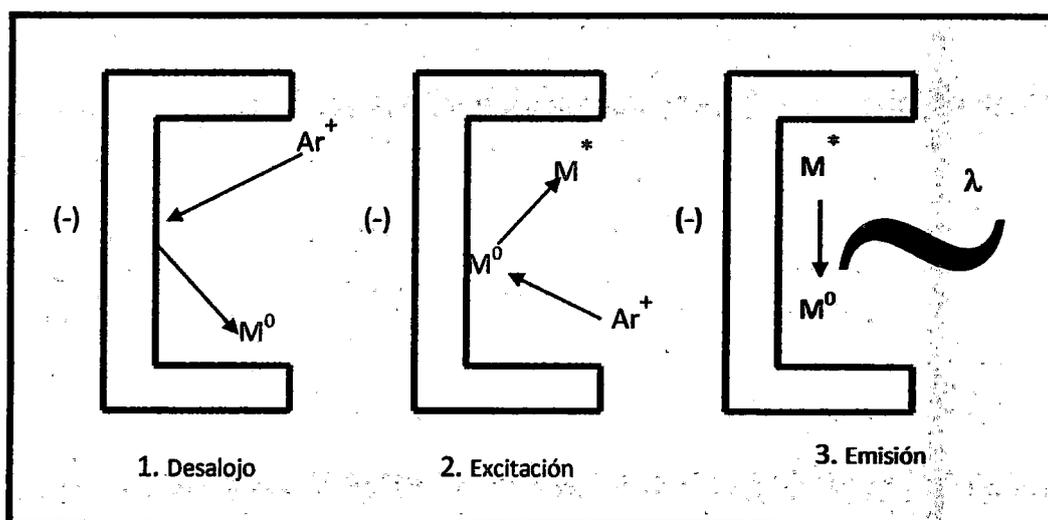
La lámpara de cátodo hueco (LCH) es un excelente y brillante fuente de energía discreta para la mayoría de los elementos determinables por absorción atómica. La Figura N° 11 muestra como está construida una lámpara de cátodo hueco.

El cátodo de la lámpara es un cilindro hueco, cuyo espectro debe producirse. El ánodo y el cátodo se encuentran en un cilindro de vidrio sellado y lleno ya sea de neón o argón. Al extremo del cilindro se ha fundido una ventana transparente a la radiación emitida.

El proceso de emisión está ilustrado en la Figura N° 12. Cuando se aplica un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, algunos de los átomos del gas de relleno se ionizan. Los iones cargados positivamente se aceleran a través del campo eléctrico y colisionan con el cátodo cargado negativamente, desalojando átomos metálicos individuales del mismo en un proceso llamado "DESALOJO". Los átomos de metal desalojados son entonces excitados para la emisión, por los impactos subsecuentes que tienen con más iones del gas de relleno.

Las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida finito. Conforme la lámpara se usa, el proceso de desalojo remueve los átomos de metal de la vecindad del cátodo y puede depositarlos en cualquier otra parte. Las lámparas para metales volátiles tales como el arsénico, selenio y cadmio se envejecen más rápidamente debido a la rápida vaporización del cátodo durante el uso.

FIGURA N° 12: PROCESO EN LA LÁMPARA DE CÁTODO HUECO



Fuente: *Perkin Elmer, 1989*

Las lámparas de cátodo hueco pueden también tener así mismo, una vida limitada aún cuando no se estén utilizando y que no está relacionada al tiempo de uso. La absorción de átomos del gas de relleno sobre la superficie interna de la lámpara es una causa primaria de este tipo de falla en las lámparas. Algunos materiales de los que se construyen los cátodos liberan lentamente hidrógeno cuando se calientan. Conforme se incrementa la concentración del hidrógeno en el gas de relleno una emisión continua de fondo, contaminará la pureza del espectro de líneas del elemento y resultará en una disminución en la sensibilidad de la absorción atómica y en una pobre linearidad de calibración la falla de la lámpara debido a la contaminación del hidrógeno generalmente puede ser anulada si se utiliza la lámpara con pocos mili-amperios de corriente y con la polaridad invertida por unos pocos minutos. Bajo estas condiciones una pieza de tantalio agregado al ánodo eliminará hidrógeno del gas de relleno y la lámpara retornará a su sensibilidad especificada y a su linearidad.

El cátodo de la lámpara hueco se construye usualmente de un metal altamente puro, lo que resulta en un espectro de emisión muy puro del material del cátodo. Algunas veces es posible, sin embargo, construir el cátodo de una aleación de varios metales. La lámpara resultante "multi-elemento" puede ser usada como una fuente para todos los elementos contenidos en la aleación del cátodo. No todos los metales pueden usarse en combinación con otros, por limitaciones metalúrgicas o espectrales. Se deben tomar cuidados especiales antes de usar una lámpara "multi-elemento", pues puede presentarse complicaciones de tipo analítico. A menudo la intensidad de emisión para un

elemento en una lámpara multi-elemento, no es tan alta con la que se observa para el mismo elemento en una lámpara de un solo elemento. Esta pérdida de intensidad podría ser una desventaja muy seria en aquellas aplicaciones donde se requieren alta precisión o bajos límites de detección. La incrementada complejidad espectral en las lámparas multi-elemento, puede requerir que se usen longitudes de onda alternas o aperturas espectrales más estrechas, hechos que pueden afectar adversamente la sensibilidad y el ruido de la línea de base.

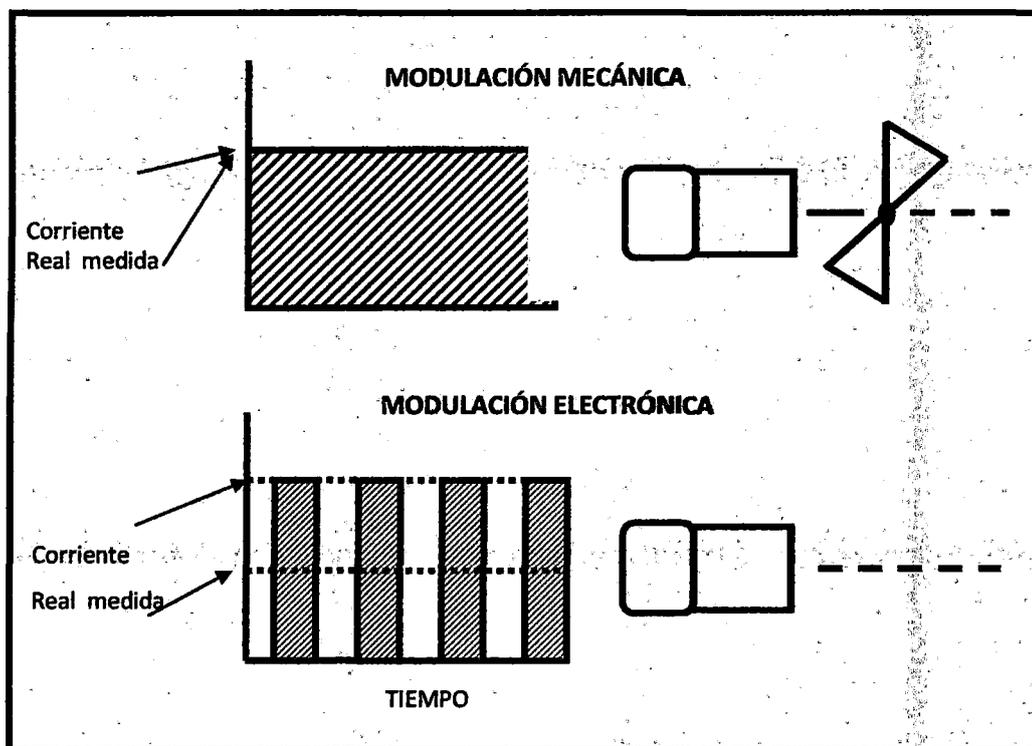
Cada lámpara de cátodo hueco tiene una corriente particular para un rendimiento óptimo. En general, altas corrientes producen una emisión más brillante y menos ruido en la línea de base. Sin embargo, si la corriente continua incrementándose, ocurrirá un ensanchamiento de la línea espectral resultando en una reducción en la sensibilidad y de rango lineal de trabajo. La corriente especificada para cada lámpara, generalmente será la más alta posible sin producir un serio ensanchamiento en la línea de emisión. Este compromiso suministrará la mejor razón característica para la lámpara.

Puede haber confusión sobre exactamente qué corriente está siendo usada para una lámpara como resultado es variado de los métodos utilizados en la modulación de la lámpara. Como se mencionó anteriormente, la fuente para la absorción atómica debe ser modulada con el objeto de poder realizar una amplificación selectiva de la señal de emisión. Esto puede ser conseguido mecánicamente usando un modulador rotatorio, ilustrado en la Figura Nº 10 o

electrónicamente pulsando la corriente suministrada a la lámpara. Cada método produce el mismo resultado buscando, sin embargo la modulación electrónica causa una predisposición negativa en la referente a la medida de la lámpara.

La Figura Nº 13 ilustra la causa para la diferencia en las corrientes medidas en los sistemas de modulación mecánico o electrónico. Para la modulación mecánica, la lámpara está trabajando a una corriente constante. Bajo estas condiciones una lectura en el amperímetro indicará el flujo real de corriente para la modulación eléctrica.

FIGURA Nº 13: SISTEMA DE MODULACIÓN MECÁNICA



Fuente: *Perkin Elmer, 1989*

El amperímetro, el cual es demasiado lento para seguir esas rápidas fluctuaciones en la corriente, indicará una corriente más baja que la que realmente está fluyendo durante el tiempo que la lámpara está conectada.

La corriente medida se aproximará a un valor promedio con respecto al tiempo.

Para los sistemas electrónicamente modulados, la corriente real puede ser aproximadamente de la corriente medida por el amperímetro dividiendo ésta por el "ciclo de trabajo", fracción del tiempo que la lámpara está conectada.

Por ejemplo, para un ciclo de trabajo de 50% y una corriente observada.

En la lámpara de 10 miliamperios, la corriente real de operación para un sistema modulado electrónicamente es:

$$\frac{10 \text{ miliamperios}}{0.5} = 20 \text{ miliamperios}$$

Como el resultado de este fenómeno, las corrientes aparentes de operación especificadas para la lámpara son más bajas para los instrumentos de absorción atómica con modulación electrónica de la fuente. Las corrientes reales usadas para dos sistemas diferentes, por lo tanto no pueden ser comparadas sin efectuar el ajuste para el ciclo de trabajo mostrado anteriormente.

Para muchos elementos en absorción atómica, la lámpara de cátodo hueco es completamente satisfactoria como fuente. En unos pocos casos, sin embargo,

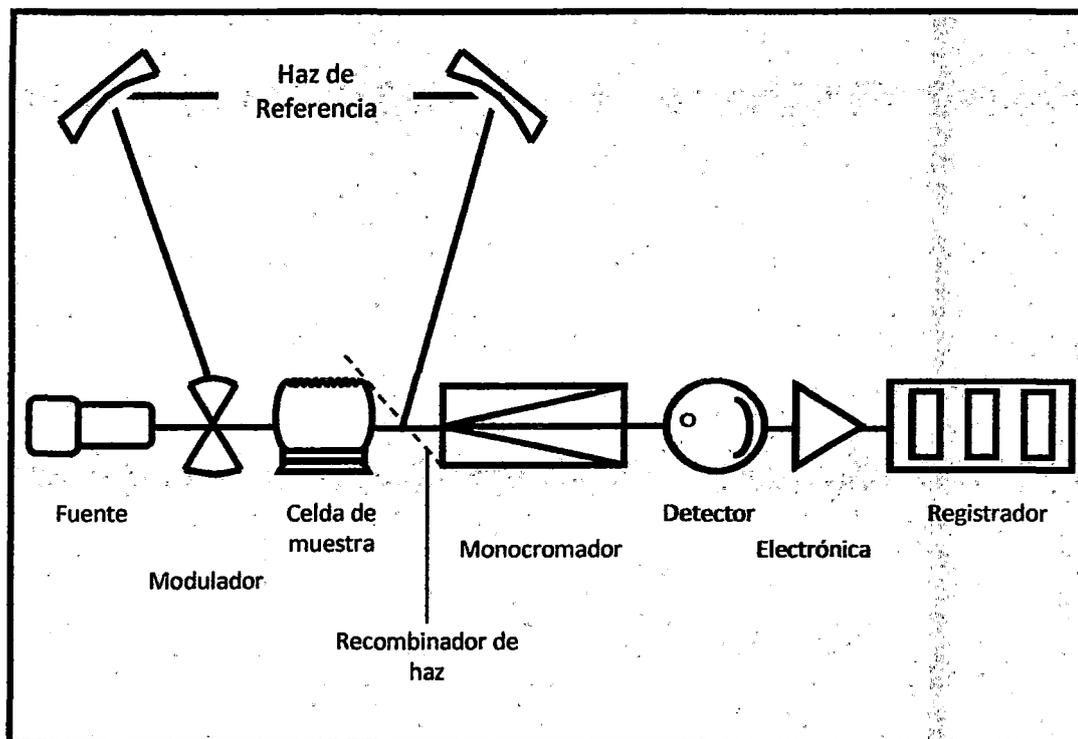
la calidad del análisis sufre por las limitaciones de la lámpara misma. Estos son primordialmente los elementos volátiles en los cuales la baja intensidad y la corta vida de la lámpara son un problema.

CONSIDERACIONES ÓPTICAS

El diagrama de instrumento en la Figura Nº 9 representa un espectrofotómetro de absorción atómica de un solo haz totalmente funcional. Se le llama de un solo haz, porque todas las medidas se basan en la variación de la intensidad de luz en un solo haz. Se puede obtener significantes y convenientes beneficios con la incorporación de óptica adicional para obtener el sistema de “doble haz”, como se ilustra en la Figura Nº 14.

En el diseño de doble haz, la luz de la lámpara es dividida en un haz – muestra que es enfocada a través de la celda de muestreo y un haz de referencia que pasa alrededor de la celda de la muestra y sirve como un monitor de la intensidad de la lámpara. En un sistema de doble haz, las lecturas no representan simplemente la intensidad de la luz de un solo haz, sino el cociente entre el haz de muestra y el de referencia y que se originan de la misma fuente. Como resultado de esto, las fluctuaciones en la intensidad de la fuente, las cuales afectan igualmente la intensidad del haz de referencia y al haz de la muestra, no son trasladadas como fluctuaciones en las lecturas del instrumento.

FIGURA Nº 14: ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE DOBLE HAZ



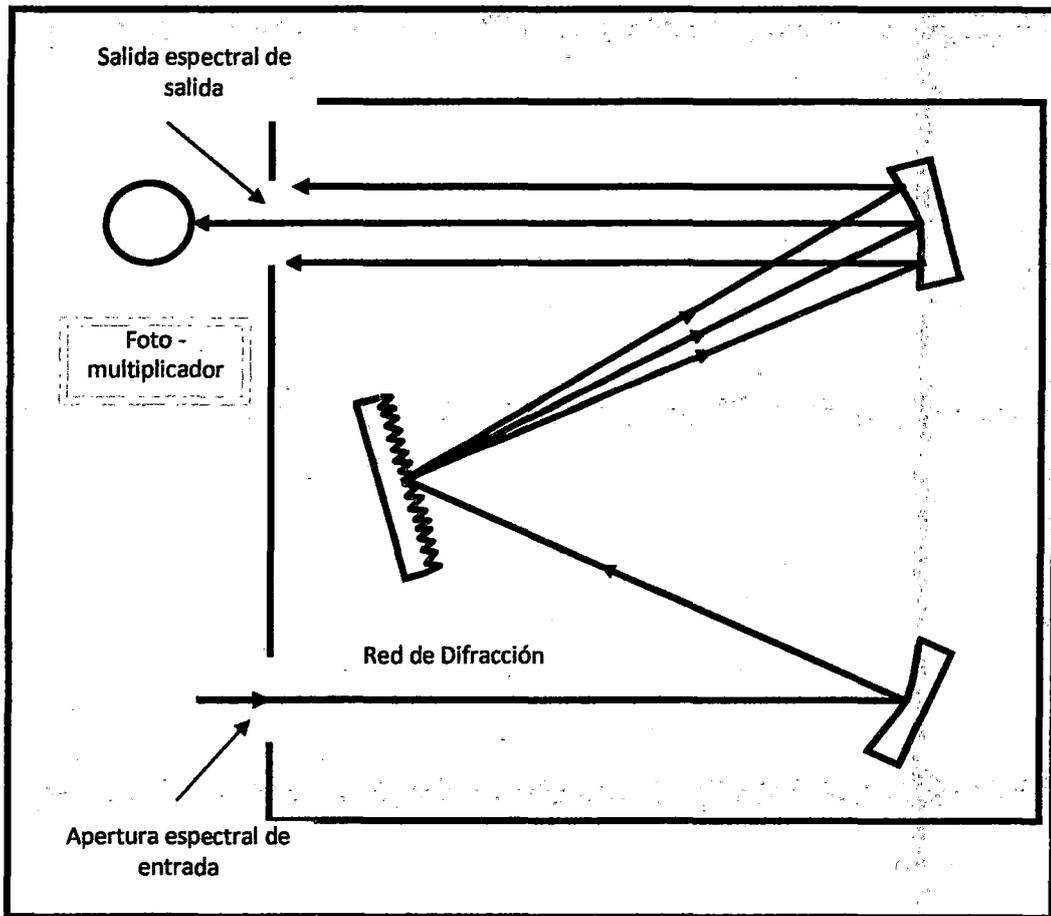
Fuente: Perkin Elmer, 1989

La línea de base, o el punto cero del cual se hacen las medidas de la absorción, es entonces más estable en un instrumento de doble haz. Esta independencia de los efectos de las variaciones de la intensidad de la fuente hace que no sea necesario pre-calentar la lámpara antes de usarla, lo que resulta en un ahorro de tiempo para el operador y una extensión de la vida útil de la lámpara. El mejoramiento de la estabilidad de la línea base de la facilidad de emplear más altas escalas de expansión para la determinación de muy bajas concentraciones.

Un factor importante que determina la cantidad del ruido de la línea base que está presente en un análisis por absorción atómica, es la cantidad de la energía luz que llega al tubo fotomultiplicador. Cuanta más energía luminosa se dirige sobre el detector, menos ganancia electrónica se requiere y por lo tanto menos ruido se presentará en la señal. Como se discutió anteriormente, se optimiza la intensidad de la lámpara haciendo que ésta sea tan brillante como sea posible, pero complicaciones de ensanchamiento de las bandas, ponen un límite sobre la intensidad que se puede obtener de una lámpara. Entonces, se debe diseñar el sistema del fotómetro en forma tal que haga uso óptimo de la luz disponible de la fuente con el objeto de producir un instrumento con bajas características de ruido.

La luz de la fuente debe ser enfocada sobre la celda de muestreo y luego dirigirla al monocromador, en donde se dispersan las longitudes de onda de luz y sólo la línea analítica es enfocada sobre el detector. Se pierde algo de energía en cada superficie óptica a lo largo de todo el camino. Se puede emplear espejos toroidales altamente reflectivos para un preciso enfoque de la lámpara con el campo de visión del detector de la luz, como mínima pérdida de luz. Alternativamente, el enfocamiento puede ser acompañado por refracción en vez de reflexión, por el uso de un sistema de lentes. Sin embargo, desde que la longitud focal de unos lentes varía con la longitud de onda, se deben emplear otros medios ópticos ajustables adicionales, los cuales colaboran en reducir aún más la energía disponible con tal que se pueda lograr un enfoque apropiado sobre el rango espectral completo para la absorción atómica.

FIGURA N° 15: MONOCROMADOR



Fuente: Perkin Elmer, 1989

Cuidado especial se debe tomar en el área del monocromador del sistema óptico para evitar excesiva pérdida de luz. La dispersión de las longitudes de onda se logra por medio de una red o superficie reflectiva rayada por muchas líneas finas paralelas muy cercanas unas de otras. La reflexión en esta superficie rayada genera un fenómeno de interferencia conocido como difracción, en el cual diferentes longitudes de onda divergen de la red con diferentes ángulos.

En la Figura Nº 15 se diagrama un monocromador típico. La luz de la fuente entra al monocromador por la apertura espectral de entrada y es dirigida hacia la red de difracción en donde tiene lugar la dispersión. Las longitudes de onda divergentes son dirigidas hacia la apertura espectral de salida. Ajustando el ángulo de la red, se permite que una línea de emisión preseleccionada de la fuente pase a través de la apertura de salida e indicia sobre el detector. Todas las otras líneas son bloqueadas en la salida.

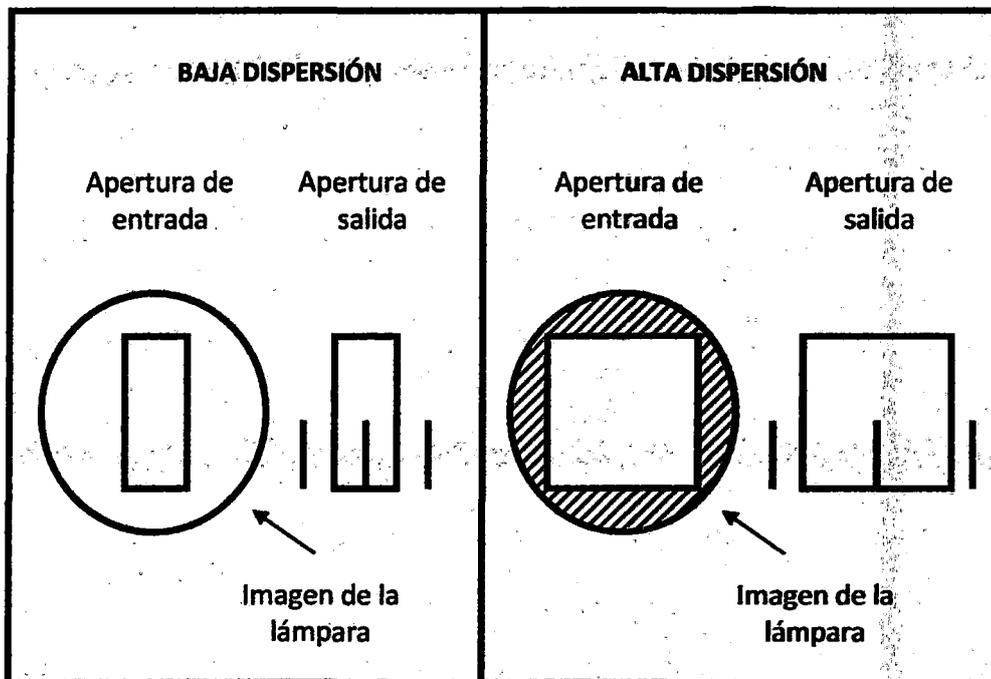
El ángulo de dispersión en la red de difracción se puede controlar por la densidad de rayado de las líneas de la rejilla. Alta dispersión va a resultar de una densidad alta de línea. Es importante una dispersión alta para obtener una buena eficiencia de energía del monocromador. La Figura Nº 16 ilustra este punto. La imagen de la fuente enfocada sobre la apertura de entrada y las líneas de emisión dispersadas en la apertura de salida son mostradas para una red de baja y otra de alta dispersión. Para aislar una línea deseada de las cercanas, es necesario usar una apertura de salida más pequeña en el ejemplo de baja dispersión que la que se requiere en el caso de una rejilla de dispersión alta. Para buena resolución (separación clara de las líneas) es necesario que las aperturas de entrada y salida sean del mismo tamaño.

Esto quiere decir que para redes de baja dispersión, el tamaño de la apertura de entrada al monocromador está limitado al tamaño angosto demandado en la apertura de salida para de esta forma, excluir las líneas cercanas.

Por consiguiente, mucha de la energía luminosa disponible es impedida de entrar en el monocromador.

En contraste para una red de alta dispersión, la gran separación de las líneas permite el empleo de rendijas más amplias, lo cual permite a su vez, el uso de mayor luz disponible sin sacrificar la resolución.

FIGURA Nº 16: DISPERSIÓN

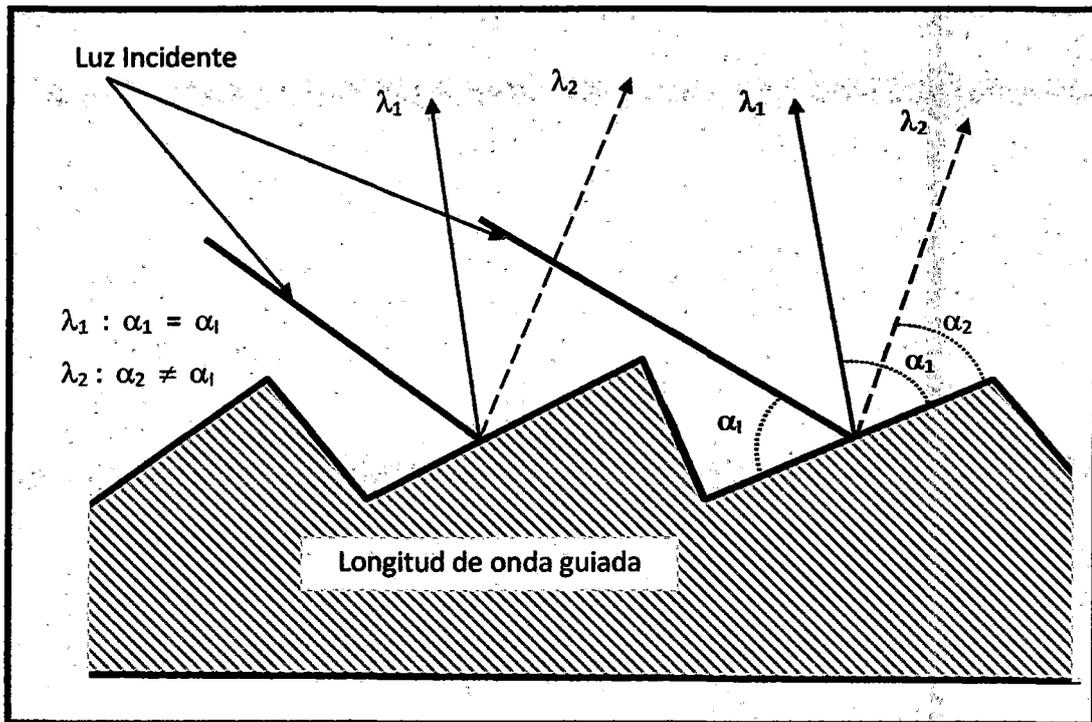


Fuente: Perkin Elmer, 1989

Monocromadores de alta dispersión permiten el uso de aperturas espectrales más amplias, lo cual permite un uso mayor de la intensidad disponible de la lámpara.

Redes grandes de alta calidad de dispersión son difíciles de hacer y, además son costosas. Por lo tanto, es grande el incentivo para aceptar en la instrumentación de absorción atómica redes más pequeñas con menor intensidad de líneas y de más pobre dispersión. Para obtener el beneficio de alta energía de las redes de alta dispersión, es necesario usar rejillas de gran área superficial y de esta forma captar toda la luz de la imagen ampliada de las aperturas espectrales.

FIGURA Nº 17: ÁNGULO DE GUÍA DE LA RED



Fuente: Perkin Elmer, 1989

Otro factor que afecta la eficiencia óptica del monocromador es el ángulo con que fue cortada la red. En la Figura Nº 17 aparece una ilustración de este

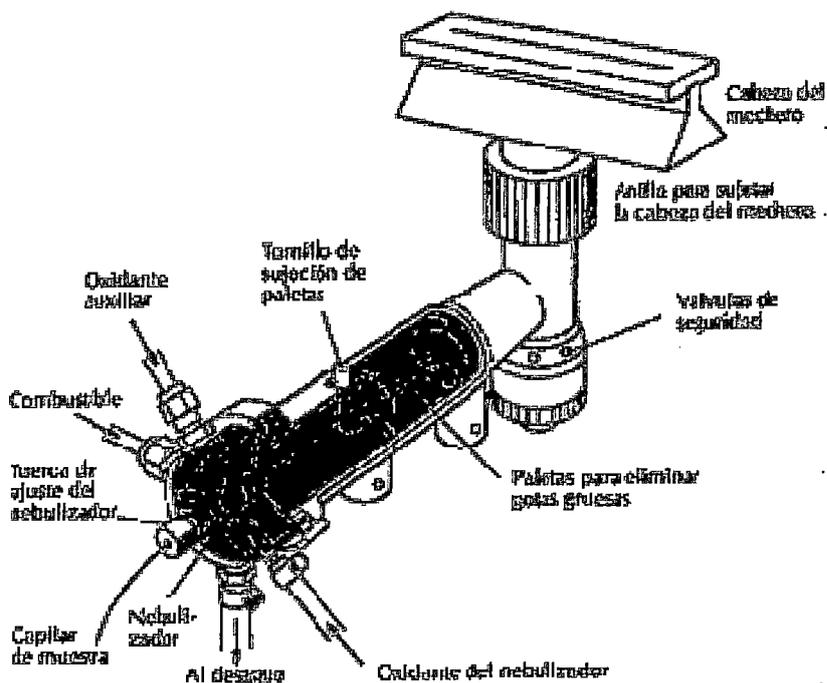
ángulo. El rayado de la red se hace en ranuras en forma de V y grabado sobre la superficie de la red. Como se discutió anteriormente, un fenómeno de interferencia hace que luz de diferentes longitudes de onda diverjan de la red a ángulos diferentes. La longitud de onda que diverge de la superficie guía a un ángulo correspondiente a la de la reflectancia especular (ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia), sufre la menor pérdida en intensidad como resultado del proceso de difracción.

Se puede construir una red para alguna determinada longitud de onda simplemente controlando el ángulo de corte durante el rayado. Entre más distante se encuentre una longitud de onda dada de la longitud de onda para la cual fue rayada la rejilla de dispersión, más grande será la extensión de la pérdida de luz del monocromador a esa longitud de onda. El rango de longitud de onda útil en absorción atómica es de 180 a 900 nanómetros. Una rejilla de dispersión grabada con ángulos en el medio de este rango, significa que bastante energía se perderá en los extremos de trabajo, debido a la ineficiencia del proceso de difracción. La técnica empleada para solucionar este problema y proporcionar mayor paso de energía en los extremos de la longitud de onda, es el de equipar al instrumento con dos redes de difracción, una guiada en el ultravioleta y la otra guiada en la región visible del espectro. Luego eligiendo la red guiada lo más cerca de la longitud de onda de trabajo, se puede lograr un paso de energía óptima.

SISTEMA DEL QUEMADOR

El atomizador de un espectrofotómetro de absorción atómica debe generar átomos en estado fundamental en el paso óptico del fotómetro. Se han utilizado algunos recursos para este propósito cada uno con su propia ventaja especial. La técnica más ampliamente usada relacionada con el desarrollo rutinario de la absorción atómica es la aspiración directa en la llama de la solución de la muestra. Aún más, donde es aplicable, es la aproximación más fácil y más rápida. En esta sección discutiremos el sistema del quemador para un atomizador de llama convencional.

FIGURA Nº 18: QUEMADOR PARA ABSORCIÓN ATÓMICA



Fuente: Perkin Elmer, 1989

La figura Nº 18 muestra una vista interna de un sistema de quemador para absorción atómica. En este sistema de premezcla, la solución de la muestra es aspirada a través de un nebulizador que genera un aerosol fino, dentro de una cámara de mezcla. Aquí el aerosol de la muestra se mezcla con los gases combustibles y oxidantes y luego es llevado al cabezal del quemador en donde, ocurre la combustión y la atomización de la muestra.

El gas combustible es introducido a la cámara de mezcla a través de la entrada correspondiente y el oxidante entra a través del brazo lateral del nebulizador. Es ventajoso además, tener una entrada de oxidante auxiliar directamente en la cámara de premezcla. Esto permite que los ajustes del flujo del oxidante sean efectuados por medio de la línea auxiliar, mientras que el flujo a través del nebulizador permanece constante. Por consiguiente, en un sistema de quemador con una línea auxiliar de oxidante, la velocidad de entrada de la muestra es independiente de la condición de la llama y se elimina la necesidad de reajustar el nebulizador después de algún ajuste de la llama.

El aerosol de la muestra tiene gotitas de variado tamaño cuando es introducido en la cámara de premezcla. Al entrar en la llama se vaporiza el agua de esas gotitas. El material sólido remanente debe, de igual forma, ser vaporizado y se deben romper los enlaces químicos, para obtener átomos libres en su estado fundamental.

Cuando el tamaño inicial de las gotitas es grande, la evaporación de la muestra y el proceso de atomización se completan con más dificultad en el corto tiempo en el cual la muestra está expuesta al ambiente de la llama, antes de pasar a través del rayo de luz. Una incompleta atomización de la muestra incrementará la susceptibilidad a las interferencias químicas. Por esto, se coloca un espiral de deflexión de flujo en el interior de la cámara de premezcla, directamente en frente del nebulizador.

Las gotitas de solución más grande y que no sean llevadas por el flujo del gas alrededor del espiral, chocan contra este y caen al fondo de la cámara, de donde son removidas del sistema a través del drenaje. El drenaje utiliza una trampa líquida para prevenir que los gases de combustión escapen a través de la línea de drenaje.

El interior de la cámara de combustión es construido o forrado con un material plástico inerte que permite un drenaje libre del exceso de muestra y previene el efecto de "memoria" en la cámara del quemador. Cuando se construye apropiadamente el quemador, la respuesta en absorbancia a cambios de solución de muestra no debería tomar más de uno o dos segundos para alcanzar equilibrio.

Algunos factores importantes se deben considerar en la porción del nebulizador del sistema de quemador. Para suministrar la más eficiente nebulización a diferentes soluciones de muestra. El nebulizador debe ser regulable. El acero

inoxidable ha sido el material más empleado para la construcción del nebulizador, pero tiene la desventaja de ser susceptible a la corrosión con muestras con alto contenido de ácido u otros agentes corrosivos. Para tales casos, se deben usar los nebulizadores que se construyen con un material resistente a la corrosión, tal como plástico inerte o aleación platino radio.

Los cabezales del quemador se construyen de Titanio para darles una resistencia extrema al calor o corrosión. Se construye de diferentes formas geométricas de acuerdo a las diferentes condiciones de la llama o muestra. Se recomienda un cabezal de una sola ranura de 10 cm para llamas de aire-acetileno siendo este cabezal útil para cualquier trabajo con este tipo de llama. Para muestras que contengan un alto nivel de sólidos disueltos, se recomienda un cabezal de tres ranuras. Se requiere de un cabezal especial de 5 cm cuando se emplea una llama de óxido nitroso-acetileno.

Cuando se desea especialmente ampliar el rango analítico de trabajo, el cabezal de 5 cm ofrece ventajas sobre el cabezal de aire-acetileno. Con el flujo de gas optimizado para este cabezal, casi no se observa pérdida en el límite de detección, mientras que el límite superior de la concentración determinable se amplía, comparando con el cabezal de 10 cm.

▪ **EL MICROCOMPUTADOR Y LA ABSORCIÓN ATÓMICA**

Una revolución en la electrónica, la cual ha afectado dramáticamente el campo de la instrumentación analítica; es el desarrollo del microprocesador es un circuito integrado simple, capaz de suministrar un control centralizado y manipulación de datos para el número de operaciones enlazadas. Es el corazón de computador minúsculo. Añádale un juego de instrucciones pre-programadas, una memoria para datos y alguna forma de entrada y salida para comunicarse con el mundo exterior y se creará un Microcomputador totalmente funcional.

Los pocos componentes electrónicos del microcomputador pueden reemplazar cientos de miles de componentes discretos que se requerirían para hacer el mismo control y las tareas computacionales. Como resultado de la reducida complejidad electrónica, se ha reducido el costo del instrumento electrónico.

Este beneficio en el costo junto con la innata capacidad de manejar datos del computador, permite una más conveniente facilidad de operación y además ha incorporado la importancia manipulación de datos en el instrumento sin afectar dramáticamente el precio.

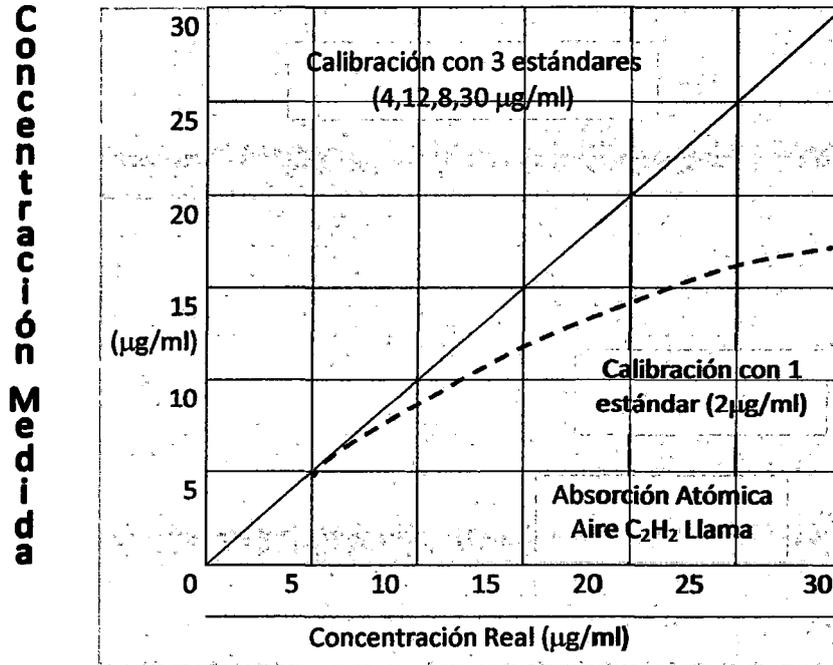
Una de las más importantes contribuciones del Microcomputador a la absorción atómica es la capacidad de calibrar convenientemente y computador exactamente concentraciones de los datos de absorbancia, aún en casos de calibración no – lineal. En la región lineal, los datos de una solución patrón y

blanco son suficientes para definir la relación entre la concentración y la absorbancia.

Cuando las relaciones se hacen no lineales, se requieren de más patrones. La exactitud de una calibración computada para una relación no lineal, depende del número de patrones y las ecuaciones empleadas en la calibración. Para el formato de ecuación que fija ópticamente los datos de absorción atómica, se ha mostrado experimentalmente que se puede alcanzar una calibración exacta con tres estándares más el blanco, aún en casos de severa curvatura. Las Figuras Nº 19 y 20 presentan calibraciones fijadas con un microcomputador e ilustran la exactitud de las concentraciones calculadas. Uno de los más dramáticos beneficios de la edad del microcomputador en absorción atómica, ha sido la adaptabilidad a la automatización de un instrumento totalmente controlado con un microcomputador. El modelo Perkin – Elmer 5000 es el primer instrumento que ha tomado totalmente esta ventaja de la tecnología para este propósito.

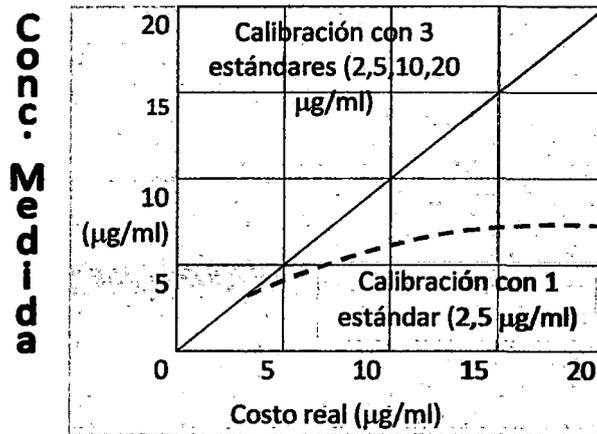
Después de recordar las condiciones instrumentales pre-registradas de una tarjeta magnética en la memoria del programa interno del instrumento, el Modelo 5000 secuencialmente analizará más de 50 muestras por 6 diferentes elementos, bajo las condiciones óptimas de cada uno sin necesitar la atención del operador.

FIGURA Nº 19: CALIBRACIÓN DEL COBALTO



Fuente: *Beaty, 1993*

FIGURA Nº 20: SODIO POR EMISIÓN DE LLAMA



Fuente: *Beaty, 1993*

3.3.2 CONTROL DE INTERFERENCIA ANALÍTICA

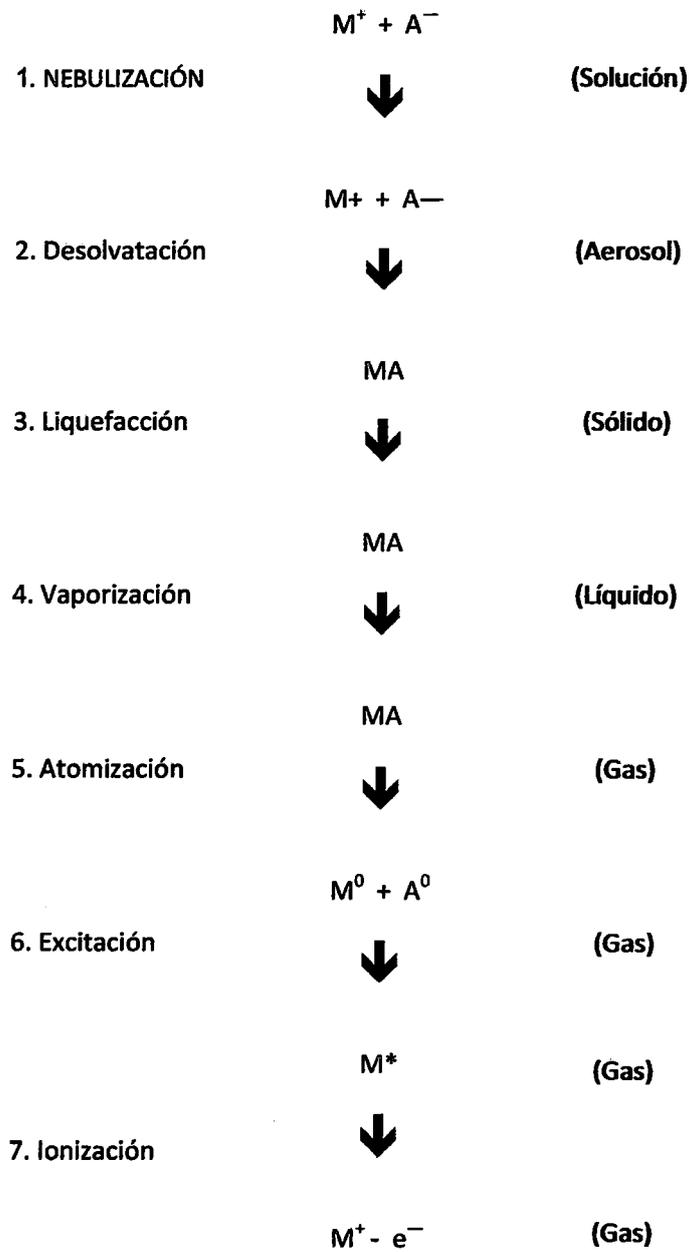
▪ EL PROCESO DE LLAMA

Se conoce la absorción atómica como una técnica muy específica con pocas interferencias. Probablemente no existirá nunca un método analítico que esté totalmente libre de alguna interferencia por parte de la naturaleza de la muestra.

Lo siguiente a no tener interferencia sería el conocer que interferencias existen y como eliminarlas o compensarlas. Las interferencias en absorción atómica están bien definidas, como también los medios de tratarlas. Para comprender estas interferencias, examinaremos lo que sucede en el proceso de la llama de absorción atómica.

Para que ocurra el proceso de absorción atómica debemos producir átomos libres de nuestra muestra, la cual inicialmente es una solución de iones. Este proceso está diagramado en la Figura Nº 21. Primero, por el proceso de nebulización, aspiramos la muestra hacia la cámara del quemador donde se mezcla con los gases combustibles y oxidantes en la forma de un aerosol fino. En este punto, los metales están todavía en solución en las pequeñas gotitas de aerosol.

FIGURA Nº 21: PROCESO DE LA LLAMA



Fuente: *Beaty, 1993*

Cuando esas gotitas menudas pasan al calor de la llama, el proceso de evaporación o desolvatación remueve el solvente y deja partículas sólidas pequeñas del material de la muestra. Al aplicarse más calor, tiene lugar la liquefacción, y de hecho, el calor adicional vaporizará la muestra.

En este punto el metal de interés, llamado analito, está todavía enlazado con algún anión, formando una molécula, la cual no sufrirá el fenómeno de absorción atómica que deseamos medir.

Por aplicación de todavía más energía calórica, esta molécula se disociará en los átomos individuales. Puesto que la energía de la llama es responsable por la producción de las especies que absorben, la temperatura de la llama es un parámetro importante que gobierna el proceso de la llama.

En la Tabla Nº 2 se presenta una lista de las temperaturas de algunas de las llamas más utilizadas en absorción atómica. Las llamas más frías están sujetas a más problemas de interferencias, provenientes de la insuficiente energía para una completa atomización. Mientras que la llama de aire-acetileno es satisfactoria para la mayoría de los elementos determinados por absorción atómica, la llama más caliente de óxido nitroso – acetileno es requerida para muchos elementos que forman compuestos refractarios. Además, el óxido nitroso – acetileno es efectivo en el control de interferencias en otras soluciones.

El número formado de átomos del metal en estado fundamental en el paso 5 de los procesos en la llama (Figura N° 21) determinará la cantidad de luz absorbida. Se determina la concentración al comparar la absorbancia de la muestra con la obtenida de concentraciones patrón conocidas. Las relaciones entre el número de átomos en la llama y la concentración del analito en la solución están gobernadas por el proceso en la llama. Si algún constituyente de la muestra altera uno o más pasos en este proceso de lo observado para los estándares, existirá una interferencia resultando entonces que la medida de la concentración será errónea si es que no se reconoció la interferencia. Existen tres áreas en las que este proceso es vulnerable a las interferencias.

TABLA N° 2: TEMPERATURA DE LLAMAS DE PRE - MEZCLA

Oxidante – Combustible	°C
Aire – Metano	1875
Aire – gas natural	1700 – 1900
Aire – hidrógeno	2000 – 2050
Aire – acetileno	2125 – 2400
N ₂ O – acetileno	2600 - 2800

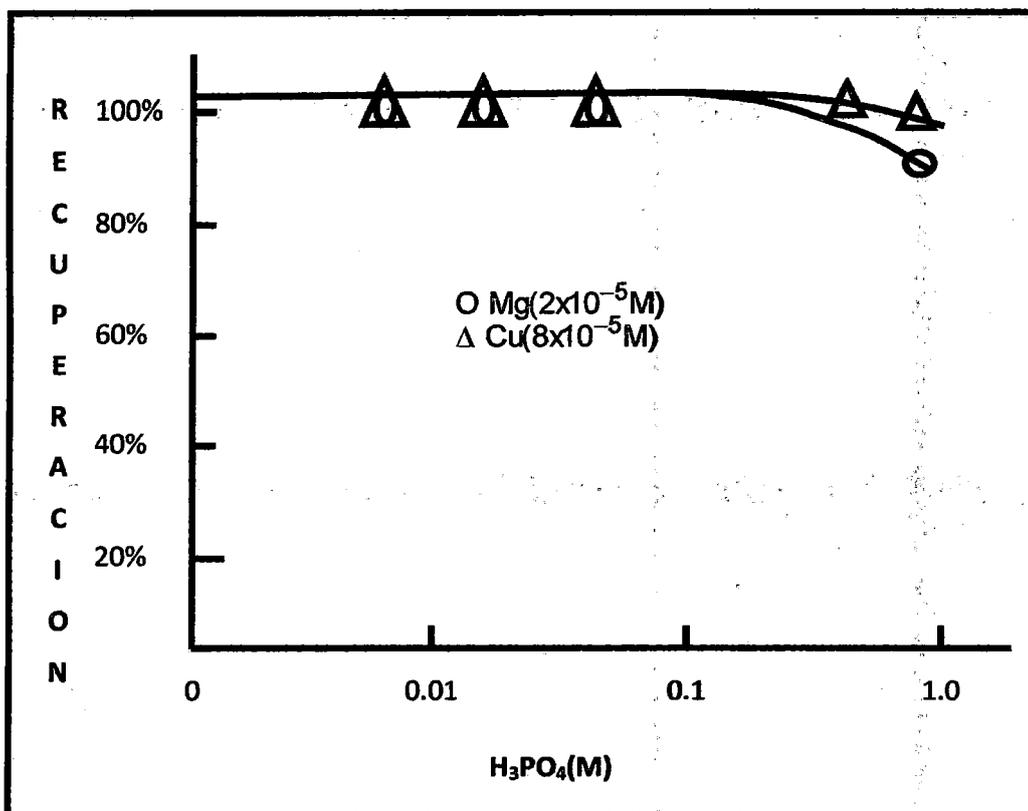
Fuente: Perkin Elmer, 1989

▪ **INTERFERENCIA DE LA MATRIZ**

El primer lugar del proceso de la llama sujeto a interferencia es la nebulización. Si la muestra es más viscosa o tiene una tensión superficial característica considerablemente diferente a la de los patrones, la velocidad de aspiración de la muestra o la eficiencia de nebulización pueden ser diferentes entre las muestras y los patrones. Si las muestras y los patrones no son introducidos en el proceso a la misma velocidad, es obvio que el número de átomos en el rayo de luz y por consiguiente, la absorbancia no correlacionará entre los dos. Existirá entonces una interferencia generada por la matriz.

Un ejemplo de este tipo de interferencia es el efecto de la concentración del ácido sobre la absorbancia. Se puede ver en la Figura Nº 22 que conforme se incrementa la concentración del ácido fosfórico, la viscosidad incrementa, disminuyendo la velocidad de aspiración y se reduce la absorbancia de la muestra. Altas concentraciones del ácido o sólidos disueltos producirán un error negativo si es que no sabemos reconocerlos a tiempo.

FIGURA Nº 22: INTERFERENCIA DE LA MATRIZ POR EFECTO DE LA VISCOSIDAD



Fuente: *Beaty, 1993*

Las interferencias de la matriz también pueden producir un error positivo. La presencia de un solvente orgánico en la muestra producirá un mejoramiento de la eficiencia de nebulización, lo que resulta en un incremento de la absorción. Una forma de compensar este tipo de interferencia es la de asemejar lo más que sea posible los componentes mayores de la matriz en los patrones y muestras. Algún ácido o cualquier otro reactivo, añadidos a la muestra durante su preparación, deberían ser añadidos a los patrones en las mismas concentraciones.

▪ **INTERFERENCIA QUÍMICA**

En un segundo lugar durante el proceso en la llama, en la cual se puede producir interferencia, es el paso número 5 de la Figura Nº 21 el proceso de atomización. En este paso se debe disponer de suficiente energía para disociar las fórmulas moléculas del analito y crear átomos libres. Si la muestra contiene un componente el cual forma un compuesto térmicamente estable con el analito y no es completamente descompuesto por la energía disponible de la llama, existirá una interferencia química.

El efecto del fosfato sobre el calcio, es un ejemplo de interferencia química. El fosfato de calcio no se disocia completamente en una llama aire – acetileno, y entonces, conforme se incrementa la concentración de fosfatos, la absorbancia debida a los átomos de calcio, va a disminuir. Existen dos formas de proceder con este problema. Una consiste en eliminar la interferencia añadiendo un exceso de otro elemento, el cual forme con la interferencia un compuesto térmicamente estable.

En el caso del calcio, se añade lantano, el cual se enlaza el fosfato y deja libre el calcio, que será atomizado, teniendo el calcio una absorbancia independiente de la cantidad de fosfato.

Existe una segunda aproximación a la solución del problema de interferencia química. Si el problema existe originado por la insuficiente energía para descomponer el compuesto del analito, térmicamente estable, se puede

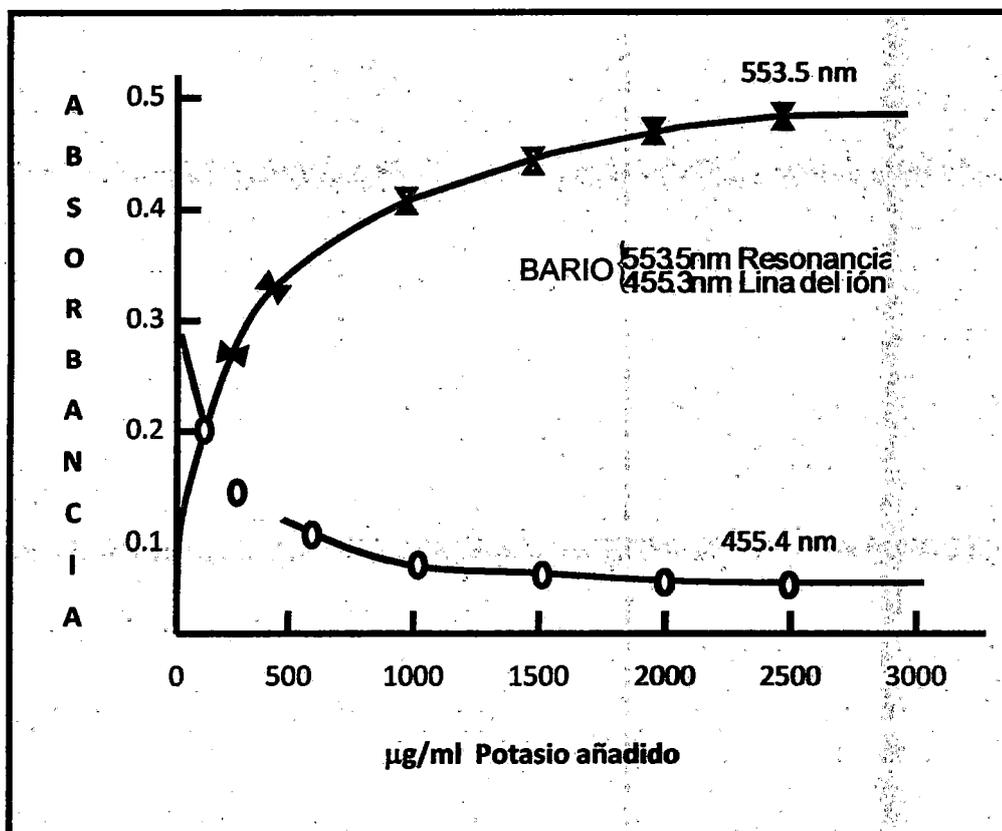
eliminar el problema incrementando la cantidad de energía, esto es, usando una llama más caliente. La llama de óxido nitroso – acetileno es considerablemente más caliente que la del aire – acetileno y puede ser usada para minimizar las interferencias químicas para elementos generalmente determinados con aire – acetileno. No se observa la interferencia del fosfato sobre el calcio, por ejemplo, en óxido nitroso – acetileno, eliminando la necesidad de adicionar el lantano.

▪ **INTERFERENCIA POR IONIZACIÓN**

Hay una tercera interferencia mayor, la cual a menudo se encuentra en llamas calientes. Como se ilustra en la Figura N° 21 el proceso de la disociación no termina necesariamente en el átomo en estado fundamental. Si se aplica energía adicional, el átomo al estado fundamental puede ser térmicamente elevado al estado excitado o si la energía termal es suficiente, el electrón puede ser completamente removido del átomo originando un ión. Como estos rearrreglos electrónicos disminuyen el número de átomos disponibles en estado fundamental para absorción de luz, se reducirá la absorción atómica a la longitud de onda de resonancia. Cuando un exceso de energía destruye el átomo en estado fundamental, existe una interferencia por ionización.

Se puede eliminar la interferencia por ionización añadiendo un exceso de un elemento que sea muy fácil de ionizar, lo que originará un gran número de electrones libres en la llama y que a su vez eliminará la ionización del analito. Comúnmente se empleará el sodio o el potasio como Supresores de Ionización.

FIGURA Nº 23: INTERFERENCIA POR IONIZACIÓN – EFECTO DE LA ADICIÓN DE POTASIO



Fuente: *Beaty, 1993*

La Figura Nº 23 muestra la eliminación de la ionización en la determinación de bario en una llama de óxido nitroso – acetileno. El incremento en absorción en la línea de resonancia para el bario y decrecimiento correspondiente en la absorción en la línea del ión bario, como una función de potasio añadido, ilustra el mejoramiento de las especies en estado fundamental, conforme se suprime o forma iónica. Los efectos de la ionización pueden ser eliminados por la adición de 2000 $\mu\text{g/ml}$ a 5000 $\mu\text{g/ml}$ de potasio a todas las soluciones patrón y muestras.

3.4 RECONOCIMIENTO DE LA ZONA

La fuente importante de información apunta hacia los depósitos de concentrados como origen de la exposición en la zona del Callao de acuerdo a lo datos del muestreo ambiental.

La zona de los alrededores del área de almacenamiento de minerales fue escogida como área de estudio.

Los Asentamientos Humanos de Juan Bosco, Puerto Nuevo, Chacaritas, Ciudadela Chalaca, Ciudadela Chalaca 4ª Etapa, Santa Marina 2ª Etapa, Fiscal, Frigorífico y Fiscal Chacaritas.

3.5 ESTACIONES DE MUESTREO

La elección de las estaciones de muestra es de forma aleatoria, teniendo ciertas consideraciones:

ESTACIÓN A.H. PUERTO NUEVO

CL. Progreso (Guadalupe), CL. El Mirador, CL. Espigón (Paruro), CL. Barlovento (Jeringas), CL. Cruz del Sur y CL. El Boquerón

ESTACIÓN A.H. JUAN BOSCO

CL. Atalaya, AV. Contralmirante Mora, CL. Villa rica, CL. Amapolas y CL. Jazmines

ESTACIÓN A.H. FISCAL FRIGORÍFICO

CL. C. Concha y AV. Contralmirante Mora

ESTACIÓN A.H. FISCAL CHACARITAS

CL. Huáscar, CL. Atalaya y CL Sétima

ESTACIÓN A.H. CHACARITAS

AV. Contralmirante Mora, Hospital Zonal N° 1 y Plaza Fanning

ESTACIÓN A.H. CIUDADELA CHALACA

AV. Dos de Mayo, CL 3, CL. 7, CL. 8, AV. La Moneda, AV. 14 de Febrero y AV.
Rímac

ESTACIÓN A.H. CIUDADELA CHALACA 4ª ETAPA

CL. Huacho, CL. Chimbote, CL. Lambayeque y CL. Octavio Espinoza

ESTACIÓN SANTA MARINA 2ª ETAPA

AV. Enrique Meiggs (Huáscar), AV. Rímac, CL. Pucallpa y CL. Nauta

durante 24 horas, a través de la abertura circunferencial ubicada en la parte superior del cabezal. Una vez dentro del cabezal de muestreo, el flujo de aire se acelera a través de nueve boquillas impactadoras a una velocidad de 1.26 m³/min para después ser dirigido hacia la superficie de impactación.

Debido a su momento, aquellas partículas que poseen diámetros aerodinámicos mayores a 10 µm quedan retenidas en la superficie de la cámara mientras que las restantes poseen la suficiente inercia como para continuar a través de un sistema de 16 boquillas de diámetro especificado hacia un filtro de fibra de vidrio.

El equipo cuenta con una bomba de vacío, la cual se encuentra conectada a un sensor de masa que permite no solo seleccionar el flujo de aire, al cual se realiza el muestreo, sino que también regula la potencia de la bomba para mantenerlo constante a través de todo el período de muestreo.

Además, el muestreador tiene incorporado un cronómetro con el fin de contabilizar el tiempo total de muestreo.

Las muestras colectadas para la evaluación de sus componentes dañinos estarán referidas a material particulado (PM)₁₀, plomo, zinc y cadmio, siguiendo las normas recomendadas por los métodos de la ASTM⁶, del cual hace uso la

⁶ ASTM American Society for Testing and Materials.

Red Nacional de Vigilancia del aire.

Se utilizan muestreadores de alto volumen que hacen pasar aire a través de un filtro a una velocidad de flujo 1.5 a 1.8 m³/min, ésta velocidad permite que las partículas suspendidas, cuyo diámetro es menor de 100 µm, pasen a la superficie del filtro. Las partículas dentro de rango de 100 µm a 0.1 µm de diámetro son colectadas sobre filtros de fibra de vidrio.

El muestreo mediante colector de polvo tamiz es empleado para la recolección de material particulado (PM)₁₀, las partículas se recogen y determinan gravimétricamente, la cantidad se obtienen por pesada del filtro antes y después de la toma de muestra.

3.5.2 FUNCIONAMIENTO DEL DISPOSITIVO DE ALTO VOLUMEN PARA LA TOMA DE MUESTRA

El dispositivo de toma de muestras que se conoce corrientemente con un “Hi-Vol” (alto volumen) es un motor semejante a un aspirador que se utiliza para llevar el área de filtración el aire mediante succión.

El filtro puede ser:

Un disco circular de fibra de vidrio de 4 pulgadas de diámetro.

Un filtro de fibra de vidrio de 4 x 4 pulgadas.

Un filtro de fibra de vidrio de 8 x 10 pulgadas.

El filtro que se utiliza con mayor frecuencia es el filtro de 8 x 19 pulgadas que permite recoger una muestra de aire a una velocidad comprendida entre 40 x 60 cfm durante un período de toma de muestra nominal de 4 a 6 horas y un tiempo de toma de muestra normal de 24 horas. Estas condiciones permiten la toma de muestra de 65,000 a 75,000 pies cúbicos de aire ambiental con la consiguiente extracción de aproximadamente $\frac{1}{2}$ g de macropartículas en suspensión (aerosol). Este proporciona un peso de muestra muy sustancial, que simplifica notablemente la ulterior aplicación de análisis físico y químico.

Generalmente el motor se arranca y para por un simple medidor eléctrico de tiempo y se mide la duración de la toma de muestra mediante un medidor de tiempo transcurrido que se coloca en serie con el motor Hi-Vol.

La EPA recomienda arranque y penada desde media noche a media noche que es un período de 24 horas en el mismo día del calendario. El National Air Sampling Network (la red nacional de toma de muestra del aire) opera dispositivos de toma de muestra de este tipo en todo el país, por períodos programados de 24 horas cada sexto día.

Este plan permite la toma de muestra de aire en uno de los días de la semana, con un período de 7 semanas y constituye el enfoque que se recomienda para la toma de muestras a largo plazo en el aire de una comunidad.

Por otro lado, los estudios a corto plazo para determinar la variación día a día de los niveles de las macropartículas, pueden requerir una toma de muestra de 24 horas diarias continuas.

Un programa así se puede cumplir en sus objetivos sin necesidad de cambiar manualmente los filtros a la media noche, mediante:

- a. Utilización de un solo dispositivo de toma de muestras y cambiando el filtro al mediodía o cualquier otro momento más conveniente que la media noche.
- b. Utilizando dos dispositivos de toma de muestra Hi-Vol uno al lado del otro con un dispositivo que ponga en marcha el segundo motor en el momento que para el primero a la media noche. Así el filtro expuesto se puede cambiar cómodamente en cualquier momento del día mientras que la segunda muestra de 24 horas se está recogiendo.

Se utiliza un dispositivo medidor como un rotámetro para registrar el volumen de muestra que pasa por el filtro, para utilizar este dato después de calcular la masa de las macropartículas por volumen estático del gas (microgramos de polvo por metro cúbico de aire de muestra). Usualmente se calibra primero el rotámetro respecto del dispositivo Hi-Vol de toma de muestra particular utilizado y luego se aprovecha para medir el "flujo nominal del aire inicial" por el fieltro filtrante limpio.

Cuando se completa el tiempo de 24 horas (u otro período) de toma de muestra se hace la lectura del rotámetro con el filtro expuesto y se determina el flujo medio.

3.5.3 SUCESIÓN DE OPERACIONES QUE SUPONE LA TOMA DE MUESTRA DE MATERIAL PARTICULADO EN AEROSOL MEDIANTE EL DISPOSITIVO HI-VOL

Se coloca una sola hoja de filtro de fibra de vidrio tarada y desecada sobre la rejilla de soporte del dispositivo de toma de muestra Hi-Vol no más de 24 horas antes del momento en que se tiene el propósito de comenzar la toma de muestra (la colocación del papel limpio con mayor antelación puede producir un depósito de hasta 5 o 10 mg antes de comenzar la toma de muestra debido a corrientes de aire a través del dispositivo de toma de muestras).

Utilizando un rotámetro que se ha calibrado para medir el flujo de aire real a través del dispositivo de toma de muestras, se registra el flujo de aire de muestra inicial con el dispositivo de toma de muestra en marcha y el filtro nuevo en posición.

Ajustar el tiempo de comienzo a medianoche (u otra hora preseleccionada) del día del calendario que se ha decidido para la toma de muestras.

Volver dentro del día siguiente al de la toma de muestra y quitar cuidadosamente el filtro expuesto sin rasgar ni tocar la superficie de recolección. Cuando haga mucho viento o la inclemencia del tiempo lo aconseje el operador deberá escudar con su cuerpo o ropa el dispositivo de toma de muestras mientras procede a transferir el filtro.

Doblar el filtro dos veces a lo ancho o lo largo y colocarlo en un sobre que se puede utilizar como superficie en que registrar convenientemente la información apropiada.

3.6 EVALUACIÓN DE ELEMENTOS METÁLICOS

▪ DETERMINACIÓN DE PLOMO POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

SOLUCIÓN PATRÓN DE PLOMO

Disolver 1.598 gr de Nitrato de Plomo $Pb(NO_3)_2$ Q.P. y diluir a 1.000 lt en matraz aforado, con una solución de ácido nítrico al 1%.

$$1 \text{ ml} = 1.000 \mu\text{g de Pb}$$

SOLUCIONES ESTÁNDAR DE PLOMO

A partir de la solución patrón de Plomo, preparar por diluciones sucesivas una serie de patrones de 1 a 15 μg por mililitro.

Medir en Espectrofotómetro de Absorción Atómica las concentraciones de los estándares a 283,3 nm utilizando llama de acetileno/aire.

CONSIDERACIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo 3110
- Corriente de lámpara 10 – 12 mA
- Longitud de onda 283,3 nm
- Posición de rendija 0.7 nm
- Oxidante Aire 40- 60 psi
- Combustible Acetileno 12 – 14 psi
- Rango U.V.
- Rango conc. Estándar 1 – 15 µg/ml

▪ DETERMINACIÓN DE ZINC POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

SOLUCIÓN PATRÓN DE ZINC

Disolver 3.999 gr de Nitrato de Zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Q.P. y diluir a 1.000 lt en matraz aforado, enrasando finalmente con agua.

$$1 \text{ ml} = 1.000 \text{ µg de Zn}$$

SOLUCIONES ESTÁNDAR DE ZINC

A partir de la solución patrón de Zinc preparar por diluciones sucesivas una serie de patrones de 0,5 a 4,0 µg por mililitro.

Medir en Espectrofotómetro de Absorción Atómica las concentraciones de los estándares de 213,9 nm utilizando llama acetileno/aire.

CONSIDERACIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer Modelo 3110
- Corriente de lámpara 15 mA
- Longitud de onda 213,9 nm
- Posición de rendija 0,7 nm
- Oxidante Aire 40 – 60 psi
- Combustible Acetileno 12 – 14 psi
- Rango U.V.
- Rango conc. Estándar 0,5 – 4,0 µg/ml.

▪ DETERMINACIÓN DE CADMIO POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

SOLUCIÓN PATRÓN DE CADMIO

Disolver 2.744 gr de Nitrato de Cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Q.P. y diluir a 1.000 lt en matraz aforado con una solución de ácido nítrico al 1%.

$$1 \text{ ml} = 1.000 \text{ µg de Cd}$$

SOLUCIONES ESTÁNDAR DE CADMIO

Preparar a partir de la solución patrón de Cadmio por diluciones sucesivas una serie de patrones de 1 a 15 µg por mililitro.

Medir en Espectrofotómetro de Absorción Atómica las concentraciones de los estándares a 228,8 nm utilizando llama de acetileno/aire.

CONSIDERACIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer Modelo 3110
- Corriente de lámpara 15 – 25 mA
- Longitud de onda 228,8 nm
- Posición de rendija 0,7 nm
- Oxidante Aire 40 – 60 psi
- Combustible Acetileno 12 – 14 psi
- Rango U.V.
- Rango conc. Estándar 1 - 15 µg/ml.

OPERACIÓN ANALÍTICA Y OPTIMIZACIÓN

SOLUCIÓN REQUERIDA ESTÁNDAR 2 ppm DE COBRE

AJUSTE DE LÁMPARA

- Colocar la longitud de onda 324.8 nm con el control WAVELENGTH CONTROL DIAL.
- Colocar el SLIT WIDTH a 0.7 nm.
- Mover el SLIT HEIGHT para la posición HIGH (recordar que siempre se coloca en esta posición para análisis con llama).
- Colocar la lámpara de Cobre en el compartimiento adecuado. Colocar tornillos de calibración en posición vertical.
- Encender el equipo para AA-BG, presionar AA-BG.
- Presionar [PARAM ENTER] y digitar 15 + [ENTER].
- Luego ingresar 0.5 + [ENTER] + [ENERGY].

- Mover el control WAVELENGTH CONTROL DIAL hasta máxima ganancia de energía.
- Ajustar los tornillos del compartimiento de la lámpara hasta máxima energía.
- Ajustar los tornillos del compartimiento de la lámpara hasta máxima energía.
- Si la barra indicadora de calibración sale fuera de la carta, presionar [GAIN], para regresar la escala energética al nivel de calibración.

4. SISTEMA DE HIPÓTESIS

4.1 HIPÓTESIS GENERAL

“Las operaciones en los almacenes de concentrados de minerales en el Puerto del Callao, generan partículas en suspensión con metales pesados como plomo, zinc y cadmio”

Variable Independiente: Operaciones de almacenes de concentrados de minerales.

Variable Dependiente: Concentraciones de metales pesados plomo, zinc y cadmio en partículas en suspensión (PM)₁₀.

4.2 HIPÓTESIS ESPECÍFICA

- “El empleo de técnicas físico – químicas – instrumentales permiten cuantificar las cantidades de elementos metálicos en las partículas (PM)₁₀”
- “El empleo de muestreadores de partículas de alto volumen que se utilizan en forma independiente de la dirección del viento durante 24 horas”
- “Las consideraciones técnicas para el manejo de minerales particulados almacenados en el Puerto del Callao, deberán tener en el manipuleo la utilización de equipos apropiados y personal calificado, además del almacenamiento mediante el uso de cobertores y encapsulamiento”

5. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

5.1 TIPO Y NIVEL DE LA INVESTIGACIÓN

El tipo de investigación desarrollada en la presente tesis es básica y aplicada.

Investigación básica porque da a conocer los niveles de contaminación de los minerales particulados contaminantes en las poblaciones investigados en el Puerto del Callao.

Investigación aplicada porque plantea las técnicas que deben realizarse para evitar la contaminación por minerales particulados en el puerto del Callao.

La investigación que se ha realizado ha sido de nivel experimental y a nivel propositivo.

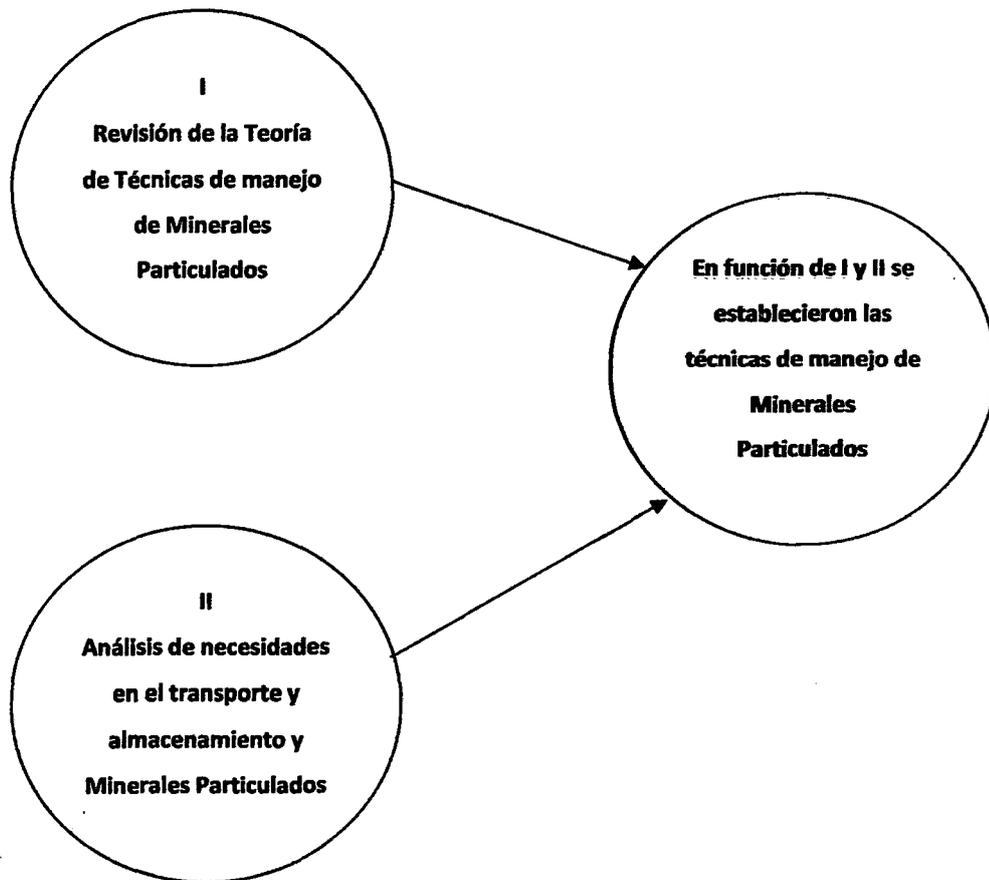
5.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

a) DISEÑO PARA IDENTIFICACIÓN DE LAS CANTIDADES DE MINERALES PARTICULADOS CONTAMINANTES



24 Horas de recolección de partículas

**b) DISEÑO PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LAS CONSIDERACIONES TÉCNICAS,
PARA EL MANEJO DE MINERALES PARTICULADOS.**



5.3 UNIVERSO Y MUESTRA

Universo: Todos los asentamientos humanos aledaños y pertenecientes a los almacenes de minerales particulados del puerto del Callao.

Muestra: Lugares específicos de cada asentamiento humano aledaños a los almacenes de minerales particulados del puerto del Callao.

5.4 DEFINICIÓN Y OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES E INDICADORES

Y_1 = Cantidad de Plomo particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.

Y_2 = Cantidad de Zinc particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.

Y_3 = Cantidad de Cadmio particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.

$$Y_1 = f(x,z)$$

x = Partículas de minerales particulados captados en la población aledaña del Puerto del Callao.

z = Tratamiento mecánico y químico de las muestras de minerales particulados captados en la población aledaña del Puerto del Callao.

$$Y_2 = f(x,z)$$

$$Y_3 = f(x,z)$$

OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES

Variables Dependientes	Dimensión	Indicadores	Métodos
Y ₁ = Cantidad de Plomo particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.	Espectrofotometría de Absorción Atómica	UA = Unidades de Absorción CS = Concentración Standard	Absorción Atómica
Y ₂ = Cantidad de Zinc particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.	Espectrofotometría de Absorción Atómica	UA = Unidades de Absorción CS = Concentración Standard	Absorción Atómica
Y ₃ = Cantidad de Cadmio particulado presente en la población aledaña del Puerto del Callao.	Espectrofotometría de Absorción Atómica	UA = Unidades de Absorción CS = Concentración Standard	Absorción Atómica
Variables Independientes	Dimensión	Indicadores	Métodos
x = Partículas de minerales particulados captados en la población aledaña del Puerto del Callao.	Captación de aire de alto volumen	FC = Filtro Captador	Captación de partículas
z = Tratamiento mecánico y químico de las muestras de minerales particulados captados en la población aledaña del Puerto del Callao.	Gravimetría y Digestión de muestra	m = masa Am = Acondicionamiento de muestra	Gravimétrico y Digestión

6. RESULTADOS

6.1 CÁLCULOS

Concentración de masa de partículas:

$$PM = \frac{(Wf - Wi) \times 10^6}{Vstd} \quad (1)$$

Donde:

PM = concentración de la masa de partículas, expresadas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Wf = peso final del filtro (con impurezas ambientales)

Wi = peso inicial del filtro (limpio)

10^6 = factor de conversión a partes por millón o ppm.

Vstd = volumen de aire de la muestra

Datos:

Wi = 4.65787 gr

Wf = 4.36232 gr

Wstd = $\text{m}^3/\text{día}$

Caudal del equipo = $1.26 \text{ m}^3/\text{minuto}$, dato para concentrado a $\text{m}^3/\text{día}$ 1.26

$\text{m}^3/\text{minuto} \times 60 \text{ minutos} / 1 \text{ hora} \times 24 \text{ horas} / 1 \text{ día} = 1815 \text{ m}^3/\text{día}$

Reemplazando en la ecuación:

$$PM = \frac{(4.65787 - 4.36232) \text{gr} \times 10^6 \text{ug/g}}{1815 \text{m}^3 / \text{día}} = 162.87 \text{ug/m}^3$$

Para hallar la masa de plomo ambiental en el filtro, en unidades de Pb/m^3 .

$$C = \frac{\text{ugPb/ml} \times 100 \text{ml/tira} \times 12 \text{tiras/filtro}}{V_{\text{std}}} \quad (2)$$

Donde:

C = Concentración del plomo ug de Pb/m^3 .

ug Pb/ml = Concentración del plomo determinado en el equipo de absorción atómica.

100 ml de tira = Es el volumen total de la muestra para la determinación instrumental (base)

12 tiras = Total del área usada del filtro, ósea de 8" x 9"

Filtro = Área total de una tira : 3/4" x 8"

Vstd = 1815 $\text{m}^2/\text{día}$

Tomando los datos del primer día de la zona de A.H Puerto Nuevo, tenemos:

ug Pb/ml = 0.1584 ug Pb/ml

Vstd = 1815 $\text{m}^3/\text{día}$

Volumen de la muestra	=	100 ml
12 tiras	=	8" x 9"
Filtro	=	¾" x 8"

Aplicando la ecuación (2) y reemplazando datos:

$$C = \frac{0.1584 \text{ugPb/ml} \times 100 \text{ml} \times 8" \times 9" / (3/4" \times 8")}{1815 \text{m}^3 / \text{día}}$$

$$C = 0.626 \text{ugdePb/m}^3$$

6.2 RESULTADOS

- El método de muestreo probabilístico de forma aleatoria por sectores geográficos fue empleado, permitiendo clasificar los resultados experimentales de los componentes particulados en el medio ambiente del Callao, estableciéndose un cronograma para reportar los resultados: día por día (10 días) y en dos estaciones cada año.

Enero – Abril (Verano)

Julio – Octubre (Invierno)

De los años: 2005, 2006 y 2007.

- Se establecieron ocho estaciones de muestreo en la Provincia Constitucional del Callao, siendo estas zonas donde se encuentran los depósitos o almacenes de concentrados de minerales, contando con la premisa de que se encuentran

los asentamientos humanos de Puerto Nuevo, Juan Bosco, Chacaritas, Ciudadela Chalaca, Ciudadela Chalaca 5ª Etapa, Santa Marina 2ª Etapa, Fiscal Frigorífico y Fiscal Chacaritas, como vecinos.

- **Material particulado conteniendo metales pesados son referidos a las de estaciones de muestreo del Callao, en donde un estudio de encuesta detallado se encuentra asociado a patrones de comportamiento de higiene, existiendo hábitos incontrolados de comer tierra, chupar o morder los lápices, crayolas o plastilina, asociándolos a un incremento significativo en niveles de plomo en niños.**

- **El plomo perturba los procesos bioquímicos fundamentales para el desarrollo integral de los seres humanos, especialmente el de los niños, puede incluso tener efectos negativos irreversibles y provocar minusvalía en diversas funciones del cuerpo.**

El plomo se une a algunas proteínas, modifica sus estructuras e interfiere con sus funciones. Por ejemplo, su comportamiento químico, similar al calcio, altera los procesos relacionados con este elemento, como es el caso del crecimiento.

- **La intoxicación aguda con plomo puede afectar al cerebro cuando viven en un entorno leve, pero permanentemente contaminado, los niños sufrirán una serie de efectos crónicos: bajo coeficiente intelectual, trastornos mentales (anorexia, irritabilidad, falta de ganas de jugar, entre otros), disminución de la capacidad auditiva y talla baja.**

TABLA Nº 3: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES: VERANO – INVIERNO 2005

ESTACIÓN	VERANO 2005				INVIERNO 2005			
	PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES			PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES		
		PLOMO	ZINC	CADMIO		PLOMO	ZINC	CADMIO
AA.HH. PUERTO NUEVO	162.988	0.624	0.161	0.017	162.906	0.623	0.161	0.029
AA.HH. SAN JUAN BOSCO	157.233	0.625	0.161	0.016	162.932	0.623	0.168	0.028
AA.HH. CHACARITAS	157.177	0.622	0.161	0.028	162.728	0.624	0.168	0.029
AA.HH. CIUDADELA CHALACA	157.157	0.625	0.161	0.015	163.160	0.623	0.161	0.016
AA.HH. CIUDADELA CHALACA - 4a ETAPA	157.166	0.624	0.163	0.029	162.893	0.624	0.163	0.027
URB. SANTA MARINA - 2a ETAPA	157.167	0.622	0.161	0.028	162.728	0.622	0.168	0.029
AA.HH. FISCAL FRIGORIFICO	157.459	0.624	0.161	0.017	162.808	0.624	0.161	0.028
AA.HH. FISCAL CHACARITAS	157.077	0.624	0.161	0.028	162.670	0.624	0.161	0.028

Fuente: El autor

TABLA Nº 4: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES: VERANO – INVIERNO 2006

ESTACIÓN	VERANO 2006				INVIERNO 2006			
	PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES			PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES		
		PLOMO	ZINC	CADMIO		PLOMO	ZINC	CADMIO
AA.HH. PUERTO NUEVO	162.973	0.624	0.163	0.029	162.728	0.624	0.168	0.029
AA.HH. SAN JUAN BOSCO	160.115	0.624	0.161	0.017	162.893	0.622	0.168	0.029
AA.HH. CHACARITAS	157.166	0.624	0.161	0.028	162.670	0.623	0.168	0.028
AA.HH. CIUDADELA CHALACA	157.459	0.622	0.161	0.028	162.932	0.624	0.161	0.028
AA.HH. CIUDADELA CHALACA - 4a ETAPA	157.077	0.625	0.161	0.015	162.808	0.624	0.163	0.027
URB. SANTA MARINA - 2a ETAPA	157.157	0.624	0.161	0.017	163.160	0.623	0.161	0.016
AA.HH. FISCAL FRIGORIFICO	157.077	0.625	0.161	0.016	162.728	0.623	0.162	0.029
AA.HH. FISCAL CHACARITAS	157.167	0.622	0.161	0.028	162.906	0.624	0.161	0.028

Fuente: El autor

TABLA Nº 5: PROMEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS ESTACIONES MUESTRALES: VERANO – INVIERNO 2007

ESTACIÓN	VERANO 2007				INVIERNO 2007			
	PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES			PARTÍCULAS	CONCENTRACIONES		
		PLOMO	ZINC	CADMIO		PLOMO	ZINC	CADMIO
AA.HH. PUERTO NUEVO	157.157	0.625	0.161	0.016	162.728	0.623	0.161	0.016
AA.HH. SAN JUAN BOSCO	157.233	0.624	0.163	0.029	162.728	0.622	0.168	0.029
AA.HH. CHACARITAS	154.167	0.624	0.161	0.017	162.906	0.623	0.162	0.029
AA.HH. CIUDADELA CHALACA	157.177	0.624	0.161	0.028	162.893	0.624	0.161	0.028
AA.HH. CIUDADELA CHALACA - 4a ETAPA	157.077	0.624	0.161	0.017	162.932	0.624	0.163	0.027
URB. SANTA MARINA - 2a ETAPA	157.459	0.625	0.161	0.015	162.808	0.624	0.161	0.028
AA.HH. FISCAL FRIGORIFICO	157.166	0.622	0.161	0.028	163.160	0.623	0.168	0.028
AA.HH. FISCAL CHACARITAS	162.988	0.622	0.161	0.028	162.670	0.624	0.168	0.029

Fuente: El autor

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- 7.1 El material particulado (PM)₁₀ hallado supera los estándares nacionales de calidad de aire que corresponde a 24 horas que es 150 g.

Estaciones	Material particulado (PM)₁₀ gr	Año
Verano	157.928	2005
Invierno	162.853	
Verano	158.274	2006
Invierno	162.856	
Verano	157.928	2007
Invierno	162.853	

Fuente: El autor

- 7.2 En el presente trabajo de tesis, se han identificado la composición en las partículas (PM)₁₀ de elementos metálicos.

Estaciones	Concentraciones $\mu\text{g}/\text{m}^3$			Año
	Plomo	Zinc	Cadmio	
Verano	0.623	0.161	0.022	2005
Invierno	0.624	0.164	0.026	
Verano	0.622	0.161	0.022	2006
Invierno	0.623	0.164	0.024	
Verano	0.623	0.161	0.023	2007
Invierno	0.624	0.164	0.025	

Fuente: El autor

7.3 Las estaciones estudiadas consideradas de mayor emisión de los contaminantes reflejan una población elevada con escasos recursos económicos y condiciones sociales particulares teniendo viviendas en precarias condiciones higiénico – sanitarias.

7.4 El material particulado respirable $(\text{PM})_{10}$ definido como aquel que tiene un diámetro de 10 micrones, es considerado uno de los contaminantes más importantes ya que se puede depositar reversiblemente en el tracto respiratorio.

7. CONCLUSIONES

1. Está probado que hay una población infantil y adulta intoxicada por la inhalación de material particulado (PM)₁₀ que contiene plomo, además toda la zona de los asentamientos humanos cercanos al Puerto del Callao está contaminada debido a las operaciones en los almacenes de concentrado de minerales.
2. El material particulado (PM)₁₀ hallado supera el valor límite de 150 µg/m³ para valor en 24 horas, siendo este valor promedio hallado de 162.852 µg/m³.
3. El contenido de plomo del material particulado como contaminante, excede el valor límite anual para la protección de la salud humana 0.5 µg/m³, siendo el valor promedio hallado de 0.623 µg/m³.
4. El material particulado (PM)₁₀ se halló con mayor presencia en la estación de invierno:

Invierno 2005 = 162.853 µg/m³

Invierno 2006 = 162.856 µg/m³

Invierno 2007 = 162.853 µg/m³

5. La falta de infraestructura y de servicios básicos como agua, desagüe, pistas y veredas en las zonas afectadas especialmente en los asentamientos humanos de estudio, donde existe una inadecuada y deficiente educación sanitaria, contribuyendo a que los pobladores, en especial los niños, estén con niveles altos de contenido de plomo, debido al material particulado (PM)₁₀.

6. La Municipalidad Provincial del Callao, por años ha venido otorgando las licencias de funcionamiento de los depósitos que almacenan concentrado de plomo, sabiendo que la intoxicación existente en las zonas aledañas a estas, provenían del inadecuado manipuleo, transporte y almacenaje de este mineral.

Considero que la Municipalidad Provincial del Callao ha actuado tardía y negligentemente al no haber hecho usos de sus facultades y prerrogativas contempladas en las normas legales vigentes, contraviniendo el Decreto Legislativo N° 613 Código del Medio Ambiente y de los Recursos Naturales, la Ley N° 26842 Ley General de Salud, en su Capítulo VIII Art.103° y la ley Orgánica de Municipalidades Ley N° 27972 en el Capítulo II, de las competencias y Funciones Específicas, en el Artículo 78°, Artículo 79° inciso 1.1 y el Artículo 80° inciso 1.2, para solucionar y remediar este grave problema de contaminación e intoxicación por plomo.

7. En las zonas afectadas por la contaminación por plomo, se ha comprobado la existencia de otras fuentes de contaminación como son las fundiciones clandestinas, los recicladores de baterías, los acopiadores de concentrado de plomo sustraídos de los camiones que transportan al puerto y los pasivos ambientales acumulados en las calles y en las casas de los pobladores de la zona.

9. RECOMENDACIONES

1. Oficiar a los Ministerios de Vivienda, Construcción y Saneamiento, Salud Pública y de la Mujer y Desarrollo Social para la implementación de un plan integral en Defensa de la Salud y la Vida de las personas afectadas por la contaminación por plomo en el Callao, que deba comprender tres aspectos:
 - a. Programa de reubicación; que tendría que ser selectiva, persuasiva y temporal de las familias donde los niños presenten mayores niveles de plomo en sangre.
 - b. Programa de Tratamiento Médico; se encargue a la Dirección Regional de Salud la evaluación y el tratamiento médico de los niños cuyos casos presenten altos niveles de concentración de plomo en sangre y el organismo. Utilizando para ello oportuna y adecuadamente los fondos del convenio firmado entre la DISA – Callao Y CORMIN CALLAO S.A.C. dentro de los acuerdos establecidos en el referido convenio.
 - c. Programa de Alimentación; se conforme una Coordinadora de Programas Sociales de Alimentación y que esta se maneje técnica y multisectorialmente. En vista de que instituciones públicas como PRONAA, Beneficencia Pública del Callao, Municipalidad Provincial del Callao, Ministerio de Salud, entre otras, que cuentan con estos Programas Sociales de alimentación, no dupliquen y en algunos casos tripliquen los

esfuerzos económicos, la dotación de personal y de recursos humanos en atención a la población afectada; así se podría optimizar la asignación de estos recursos.

Estos tres programas, que conforman este Plan Integral propuesto, deberán aplicarse en forma continua y simultánea y no en forma parcial ni aislada, ya que distorsionar la secuencia de aplicación del Plan integral, no solucionaría este grave problema.

2. Oficiar a la Municipalidad Provincial del Callao para que, en coordinación con la Policía Nacional del Perú, se dote de seguridad a la zona por donde se transporta estos concentrados de mineral, para así evitar y controlar el hurto de estos concentrados de parte de jóvenes y especialmente de niños que por necesidad e ignorancia al manipular estos concentrados, se están intoxicando y matando lentamente.

3. Oficiar al Ministerio de Educación, que a través de la Dirección Regional de Educación del Callao, se brinde asistencia psicopedagógica a los alumnos de los Centros Educativos ubicados en la zona afectada por esta contaminación, ya que esta intoxicación por plomo trae como consecuencia, además de daño a la salud, trastornos psicopedagógicos, es decir, problemas de conducta y de aprendizaje a los niños en pleno proceso de desarrollo escolar.

4. Declarar de preferente interés público la construcción de una faja hermética transportadora de concentrado de mineral, tipo subterránea, por ser técnica, económica y ambientalmente más viable, que transporte dichos concentrados desde los depósitos encapsulados hasta el muelle N° 5 de ENAPU PERU, lugar donde se embarca los referidos concentrados de mineral. Para así cerrar el ciclo almacenaje-transporte-embarque, principales fuentes de la contaminación por plomo en el primer puerto.

5. Oficiar a la Presidencia del Consejo de Ministros recomendando la creación de una autoridad autónoma para la construcción y administración de la Faja hermética transportadora de concentrado de mineral al Puerto del Callao, en donde estén representados el Gobierno Central, Gobierno Regional, Gobierno Local, las empresas relacionadas con esta actividad y la sociedad civil.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. BAIRD, Colin. QUÍMICA AMBIENTAL. Barcelona – España. Ed. Reverté S.A. 2001.
2. BEATY, Richard D. and KERBER, Jack D. CONCEPTS, INSTRUMENTATION AND TECHNIQUES IN ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. Perkin Elmer Corp. Norwall, CT, USA. 1993.
3. CEPIS. CRITERIOS DE SALUD AMBIENTAL 3 – PLOMO. Lima – Perú. Publicación Científica N° 388
4. CONAM (s/f). ABC DE LA CONTAMINACIÓN. Información disponible en: <http://www.conam.gob.pe/aire>
5. CUANTO (2005). ANUARIO ESTADÍSTICO PERÚ 2005. Instituto Cuanto S.A. CD-Rom. Lima, Perú.
6. DIGESA (2005). RED BÁSICA DE MONITOREO DE LA CALIDAD DEL AIRE. Información disponible en: <http://www.digesa.sld.pe/aire/Lima/pm25.html>
7. DUFFUS, J.H. TOXICOLOGÍA AMBIENTAL. Barcelona – España Ed. Omega S.A. 1983.
8. EL COMERCIO (2006). AIRE LIMPIO PARA TODOS. Documento Especial. Disponible en: <http://www.elcomercioperu.com.pe/EdicionOnline/Html/2005-07-04/onlPortada0332424.html>. Publicado el 04 de Julio del 2005.
9. EPA (1999). AIR QUALITY CRITERIA FOR PARTICULATE MATTER. Office of Research and Development. Environmental Protection Agency – EPA.

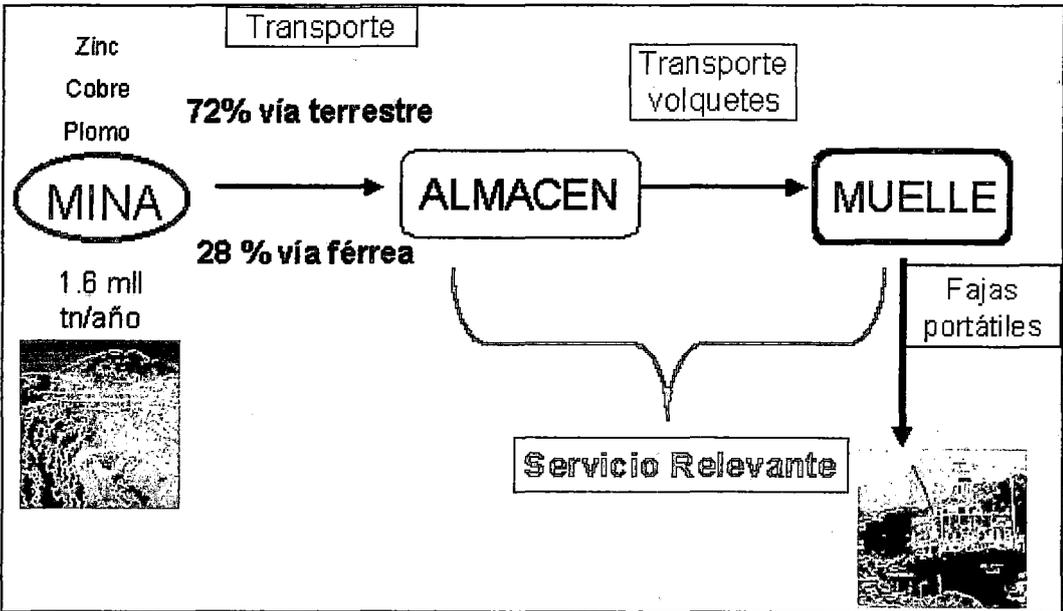
10. EPA (2004). THE INTEGRATED ENVIRONMENTAL STRATEGIES HANDBOOK: A RESOURCE GUIDE FOR AIR QUALITY PLANNING. Environmental Protection Agency – EPA.
11. GUTIERREZ, H. , ROMIEU, I., COREY G., FORTOUL, T. CONTAMINACIÓN DEL AIRE. México. Ed. Manual Moderno. 1997.
12. HERMOZA. A. R., MANDOJANO. E, J. EVALUACIÓN QUÍMICA TOXICOLÓGICA DE PLOMO EN SANGRE EN LIMA Y CALLAO, Lima Metropolitana. Censo 1998 – 1999. DIGESA.
13. INEI (2005). PERÚ COMPENDIO ESTADÍSTICO 2005. Instituto Nacional de Estadística e Informática – INEI. *CD-Rom*. Lima, Perú.
14. INEI (2006). CENSO 2005 – X DE POBLACIÓN – V DE VIVIENDA. RESULTADOS DEFINITIVOS. Instituto Nacional de Estadística e Informática – INEI. *CD-Rom*. Lima, Perú.
15. KORC, Marcelo. LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE. En: Instituto Cuanto (2003). El Medio Ambiente en el Perú: Año 2002. Lima, Perú. 305-332 pp. 2003.
16. LILIA, A. Albert. TOXICOLOGÍA AMBIENTAL. México. Ed. Noruega. 1988.
17. OLSEN, EUGENE, D. MÉTODOS ÓPTICOS DE ANÁLISIS. Barcelona – España. Ed. Reverté S.A. 1990.
18. PERKIN ELMER CORP. ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. 1989.
19. PERKIN ELMER CORP. INSTRUCTIONS MODEL 3110 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER. Connecticut. 1989.
20. PISA (2002). PLAN INTEGRAL DE SANEAMIENTO ATMOSFÉRICO LIMA – CALLAO. Versión Preliminar. Lima, Perú. Disponible en: <http://www.comitelc.airelimpio.org.pe/pisa.html> [Revisado el 10 de Marzo del 2006].
21. RONDON, A (2005). CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS DESDE FUENTES FIJAS. Prolys c.a. Venezuela.

22. RONDON, A (2005). PROCESOS DE EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICOS DE LAS EMISIONES ATMOSFÉRICAS Y LA CALIDAD DE AIRE. Prolys c.a. Venezuela.
23. RONDON, Alberto (2005). EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AIRE AMBIENTAL. Prolys c.a. Venezuela.
24. SÁNCHEZ, José Miguel; Sebastián VALDES y Bart OSTRO (1998). LOS EFECTOS EN SALUD DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR PM10 EN SANTIAGO. ESTUDIOS PÚBLICOS, Nº 69, pp. 125-154, Verano 1998.
25. SENAMHI (2006). IV EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES: CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA ZONA METROPOLITANA DE LIMA-CALLAO. Boletín Meteorológico e Hidrológico del Perú. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología – SENAMHI. Enero, 2006. 71 – 83 pp.
26. SKOOG WEST HOLLER. FUNDAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA. Barcelona – España. Ed. Reverté S.A. 1997.
27. SOCIEDAD PERUANA DE SALUD OCUPACIONAL – CONGRESO PERUANO DE SALUD OCUPACIONAL – Perú.
28. STEWART, A. STOLMAN. TOXICOLOGY MECHANICS AND ANALYTICAL METHODS. Vol I. London – New York S.A. Academic Press. 1960.
29. TORRES BARDALES C. EL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA. Lima – Perú. Ed. San Marcos. 2ª Ed. 1998.
30. TORRES BARDALES C. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA. Lima – Perú. Ed. San Marcos. 6ª Ed. 1998.
31. WARNK, WARK. CONTAMINACIÓN DEL AIRE, ORIGEN Y CONTROL. México. Ed. Limusa 3ª Ed. 1996.

11. ANEXOS

- ANEXO Nº 1: PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y DESPACHO DE CONCENTRADOS**
- ANEXO Nº 2: UBICACIÓN DE LOS ALMACENES DE CONCENTRADOS DE MINERAL:
CALLAO**
- ANEXO Nº 3: POSIBLE UBICACIÓN DE LOS PROYECTOS ALTERNATIVOS**
- ANEXO Nº 4: MORBILIDAD REGISTRADA PARA ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN LA
PROVINCIA CONSTITUCIONAL DEL CALLAO SEGÚN DISTRITOS – AÑO
2005**
- ANEXO Nº 5: ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD DEL AIRE – CONCENTRACIONES
EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$**
- ANEXO Nº 6: VALOR EN TRÁNSITO (TODOS LOS VALORES SON CONCENTRACIONES EN
 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)**
- ANEXO Nº 7: NIVELES DE ALERTA DE CONTAMINANTES DEL AIRE**
- ANEXO Nº 8: ENCUESTA – DISTRIBUCIÓN DE LOS NIVELES DE PLOMO EN SANGRE Y
PORCENTAJES DE PARTICIPANTES CON ALORES SUPERIORES A LOS 10 Y
20 $\mu\text{g}/\text{dl}$ SEGÚN HÁBITOS REPORTADOS EN LA POBLACIÓN ESTUDIADA**
- ANEXO Nº 9: MUESTREADOR $(\text{PM})_{10}$**
- ANEXO Nº 10: ESQUEMA DE UN MUESTREADOR DE AIRE DE ALTO VOLUMEN
EMPLEADO EN LA RECOLECCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO**
- ANEXO Nº 11: EFECTOS DE EXPOSICIÓN DE COMPONENTES DAÑINOS DEL MATERIAL
PARTICULADO EN EL MEDIO AMBIENTE DEL CALLAO**
- ANEXO Nº 12: ALMACÉN CON CONCENTRADO DE MINERALES EXPUESTO –
ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN**

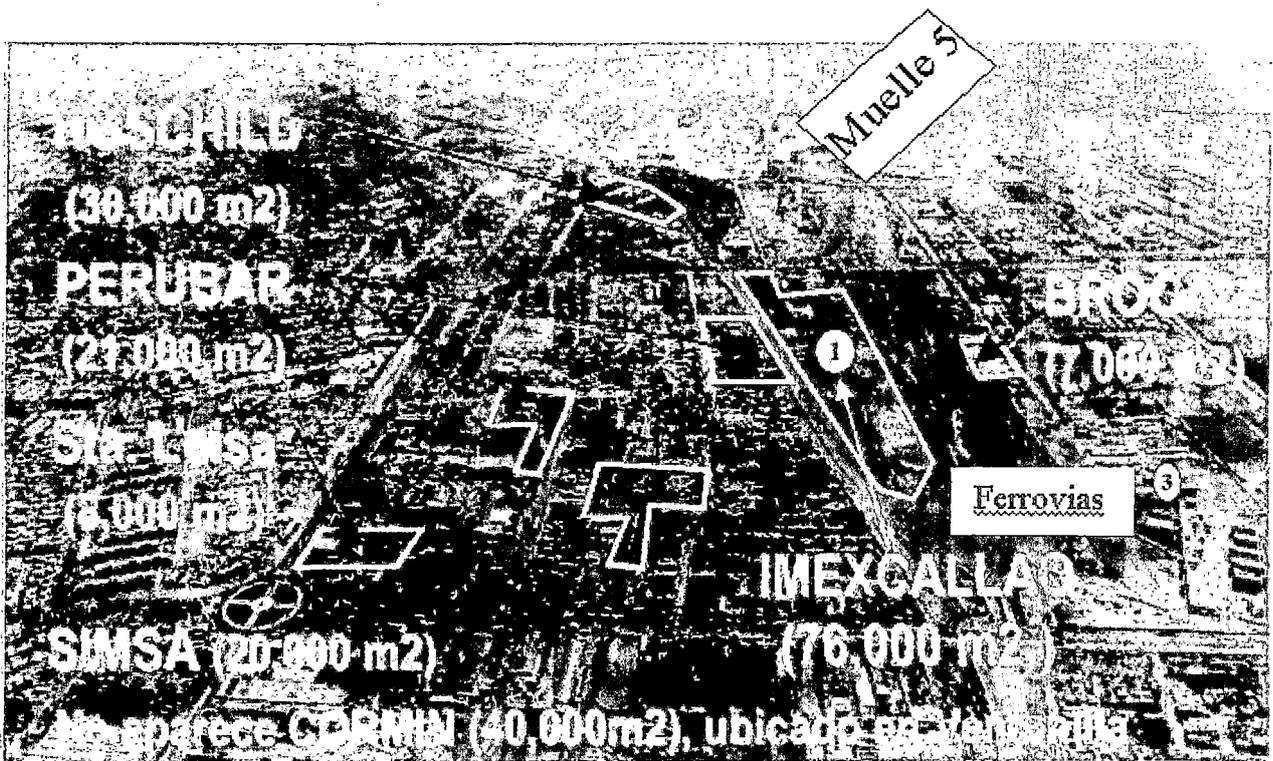
PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y DESPACHO DE CONCENTRADOS



Elaboración: Secretaría Técnica de la Comisión de Libre Competencia-INDECOPI

UBICACIÓN DE LOS ALMACENES DE CONCENTRADOS DE MINERAL:

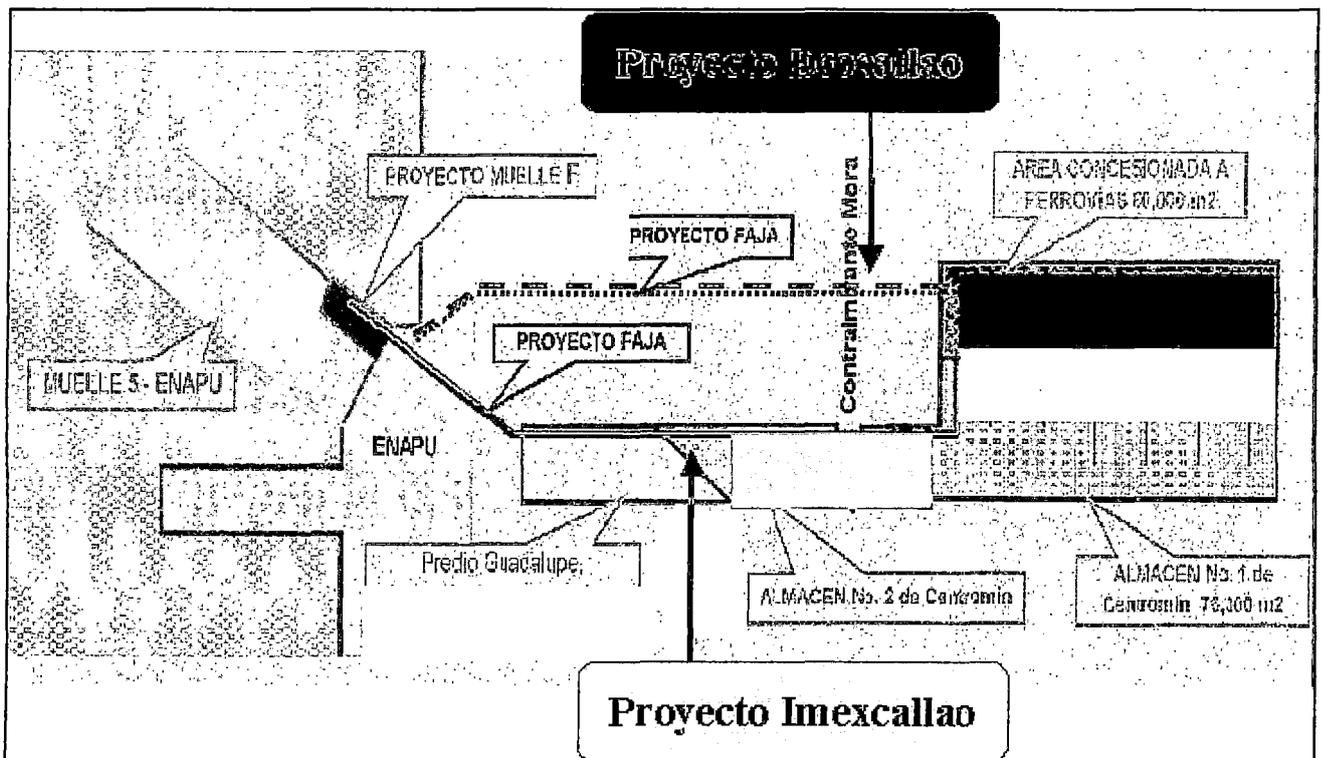
CALLAO



Fuente: CENTROMIN

Elaboración: Secretaría Técnica de la Comisión de Libre Competencia-INDECOPI

POSIBLE UBICACIÓN DE LOS PROYECTOS ALTERNATIVOS



Fuente: CENTROMIN

Elaboración Secretaría Técnica de la Comisión de Libre Competencia-INDECOPI

ANEXO Nº 04**MORBILIDAD REGISTRADA PARA ENFERMEDADES RESPIRATORIAS EN LA
PROVINCIA CONSTITUCIONAL DEL CALLAO SEGÚN DISTRITOS - AÑO 2005**

DISTRITO	DE 0 – 9 AÑOS	DE 10 – 19 AÑOS	DE 20 – 59 AÑOS	DE 60 A MÁS AÑOS	TOTAL	
					CASOS	%
Callao	56.182	15.860	5.293	1.567	78,02	7.7
Carmen de la Legua	9.178	4.905	13.883	2.503	30,469	3.0
Bellavista	6.142	3.195	1.193	2.772	13,302	1.3
Ventanilla	1.111	5.862	1.437	417	8,827	0.9
La Perla	1.278	58	144	61	1,541	0.2
La Punta	103	44	13	41	201	0.0

Fuente: MINSA

ANEXO Nº 05

ESTÁNDARES NACIONALES DE CALIDAD DE L AIRE - CONCENTRACIONES

EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$

CONTAMINANTES	PERÍODO	FORMA DEL ESTÁNDAR		MÉTODO DE ANÁLISIS ^{1/0}
		VALOR	FORMATO	
(PM) ₁₀	Anual	50	Media aritmética anual	Separación inercial / filtración (Gravimetría)
	24 horas	150	NE más de 2 veces/año	
Plomo	Anual			Método para (PM) ₁₀
	Mensual	1.5	NE más de 4 veces/año	(Espectrofotometría de absorción atómica)

^{1/0} Método equivalente aprobado

NE No exceder

Fuente: Decreto Supremo Nº 074-2001-PCM.

VALOR EN TRÁNSITO

(TODOS LOS VALORES SON CONCENTRACIONES EN $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

CONTAMINANTES	PERÍODO	FORMA DEL ESTÁNDAR		MÉTODO DE ANÁLISIS ^{1/}
		VALOR	FORMATO	
(PM) ₁₀	Anual	80	Media aritmética anual	Separación inercial / filtración (Gravimetría)
	24 horas	200	NE más de 3 veces/año	

Fuente: Decreto Supremo Nº 074-2001-PCM.

NIVELES DE ALERTA DE CONTAMINANTES DEL AIRE

TIPO DE ALERTA	MATERIAL PARTICULADO (PM) ₁₀
Cuidado	>250 µg/m ³ prom. Aritmético 24 horas.
Peligro	>350 µg/m ³ prom. Aritmético 24 horas
Emergencia	>420 µg/m ³ prom. Aritmético 24 horas

Fuente: Decreto Supremo Nº 009-2003-SA y Decreto Supremo 012-2005-SA

ENCUESTA

**DISTRIBUCIÓN DE LOS NIVELES DE PLOMO EN SANGRE Y PORCENTAJES
DE PARTICIPANTES CON VALORES SUPERIORES A LOS 10 Y 20 µg/dl
SEGÚN HÁBITOS REPORTADOS EN LA POBLACIÓN ESTUDIADA**

07.10.2007

Variable investigada	N	Media µg/dl	DE	Mediana µg/dl	p25 µg/dl	p75 µg/dl	Pb > 10 (%)	Pb > 20 (%)
Se ha fijado si el niño come tierra frecuentemente?								
No	2161	9.7*	8.9	7.0	4.9	10.7	27.9	8.6
Si	309	12.0	10.9	8.1	5.2	14.5	38.2	15.2
Se ha fijado si el niño muerde o chupa los lápices frecuentemente?								
No	1575	9.5*	9.0	6.8	4.6	10.3	25.8	8.9
Si	925	10.9	9.6	7.8	5.4	12.1	35.0	10.5
Se ha fijado si el niño se lleva cuentos o libros a la boca con frecuencia?								
No	2189	10.1	9.3	7.2	5.0	11.0	29.3	9.3
Si	312	9.6	9.1	6.6	4.1	11.0	26.58	10.6
Se ha fijado si el niño se lleva plastilina a la boca con frecuencia?								
No	2365	9.9*	9.1	7.1	4.9	10.9	28.7	9.1
Si	138	12.1	10.7	8.4	5.5	14.9	37.7	15.9
Se ha fijado si el niño muerde o chupa las crayolas frecuentemente?								
No	228	9.9*	9.2	.0	4.9	10.9	28.5	9.2
Si	223	11.5	10.1	8.1	5.5	14.9	35.9	12.6

~ 124 ~

Fuente: El autor

Variable investigada	N	Media µg/dl	DE	Mediana µg/dl	p25 µg/dl	p75 µg/dl	Pb > 10 (%)	Pb>20 (%)
Se ha fijado si el niño muerde o se lleva juguetes a la boca?								
No	1578	10.3*	9.6	7.3	5.1	11.2	29.7	9.8
Si	927	9.5	8.6	6.9	4.4	10.9	28.4	9.1
Se ha fijado si el niño se lleva los dedos a la boca frecuentemente?								
No	791	10.3	9.9	7.2	5.1	10.7	28.1	9.6
Si	1713	9.9	8.9	7.1	4.8	11.2	29.87	9.5

N = participantes

Media = Media aritmética

DE = Desviación estándar

p25 = Valor límite del percentil 25

p50 = Mediana

p75 = Valor límite del percentil 75

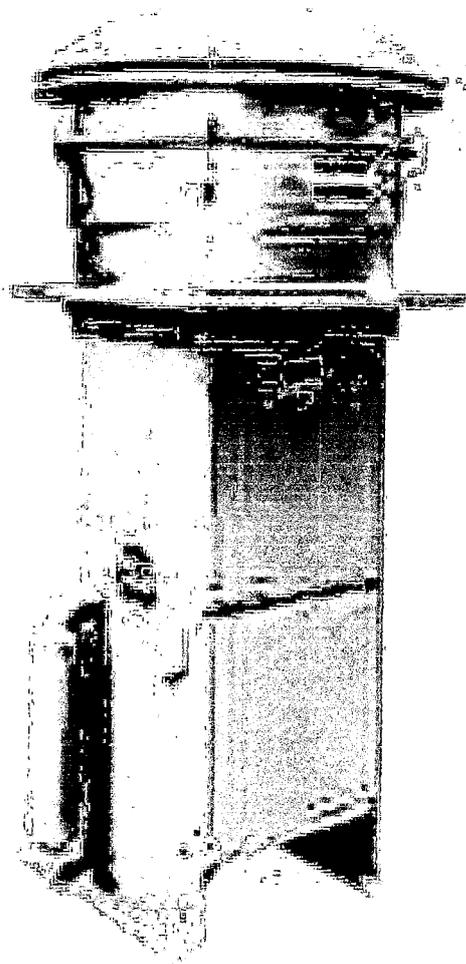
Pb>10 = Porcentaje de participantes con niveles de Plomo mayores a 10 µg/dl.

Pb>20 = Porcentaje de participantes con niveles de Plomo mayores a 20 µg/dl.

***p<0.05** = Prueba estadística para diferencia a medias.

Fuente: El autor

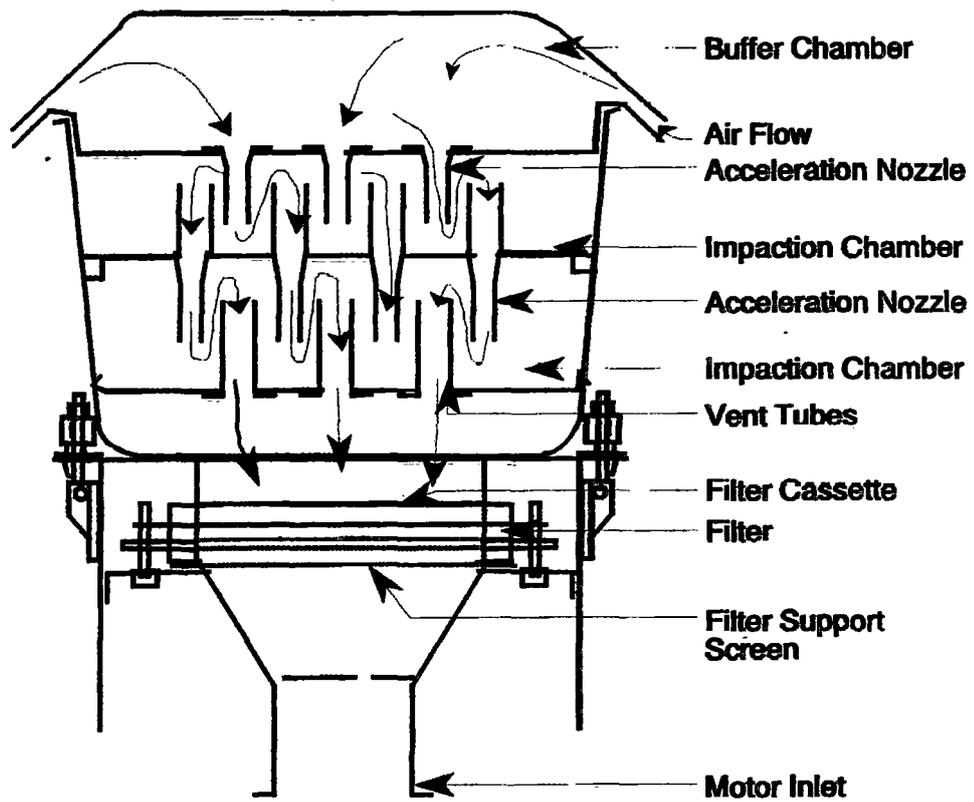
MUESTREADOR (PM)₁₀



Fuente: El autor

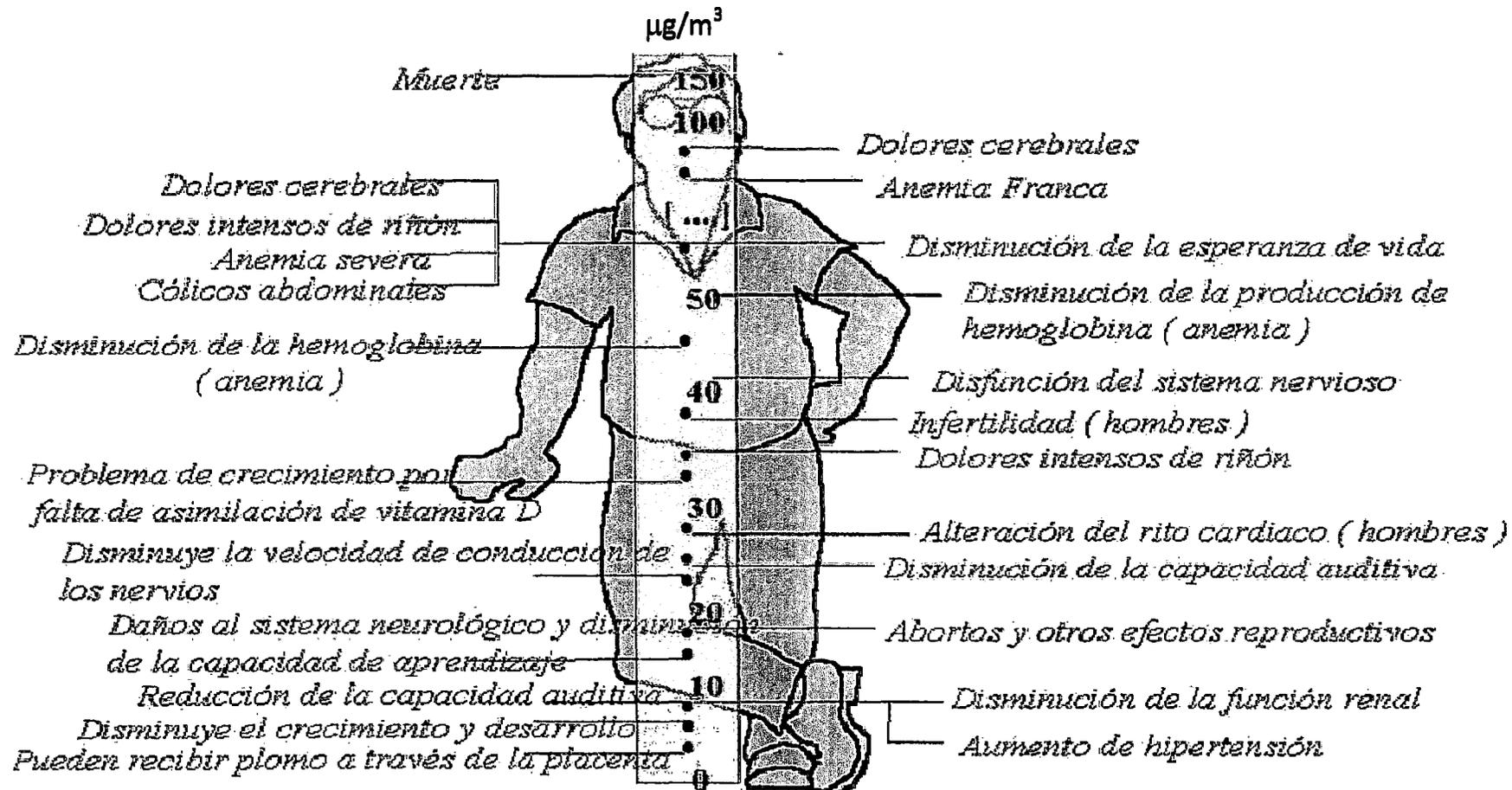
ESQUEMA DE UN MUESTREADOR DE AIRE DE ALTO VOLUMEN
EMPLEADO EN LA RECOLECCIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

(PM)₁₀.

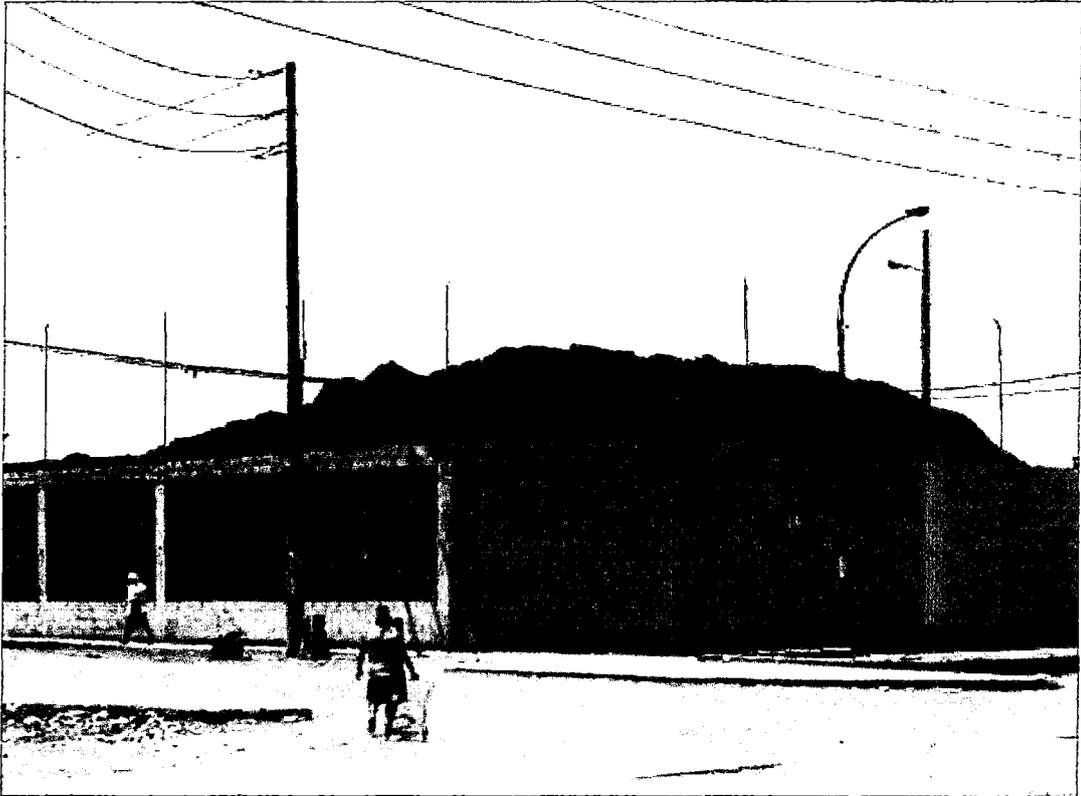


Fuente: El autor

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE COMPONENTES DAÑINOS DEL MATERIAL PARTICULADO EN EL MEDIO AMBIENTE DEL CALLAO



ALMACÉN CON CONCENTRADO DE MINERALES EXPUESTO



Fuente: El autor

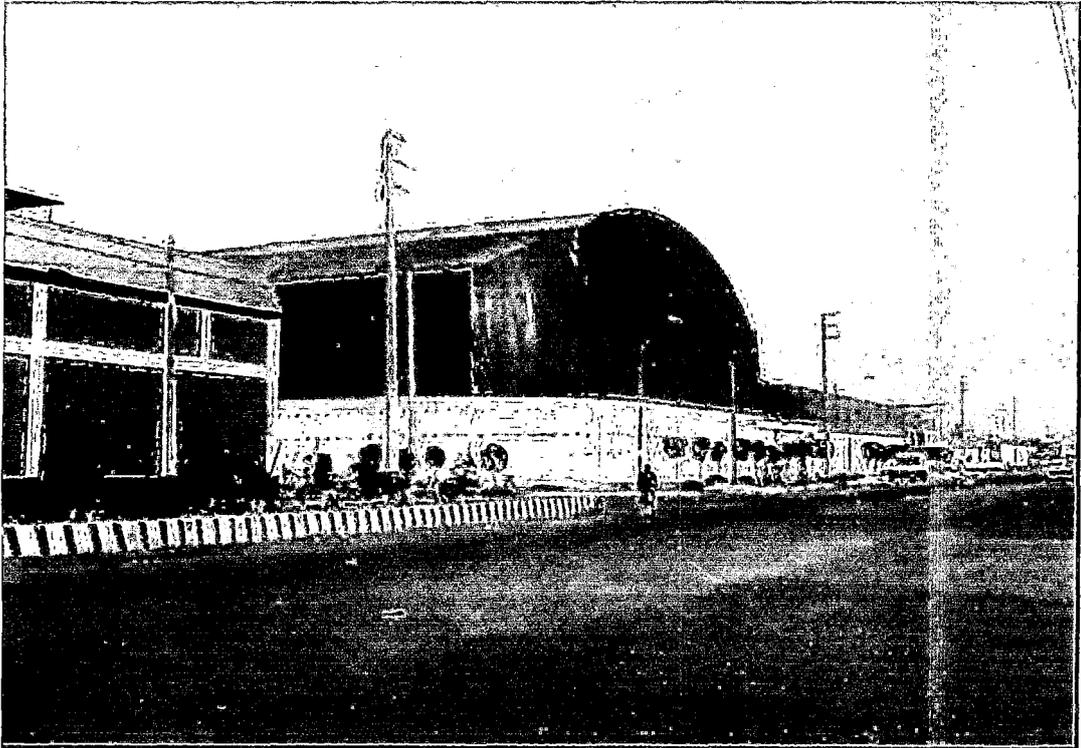
ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN



Fuente: El autor



Fuente: El autor



Fuente: El autor