



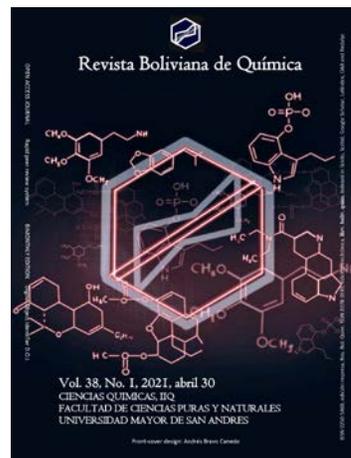
HIDROQUÍMICA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS EN EL MUNICIPIO DE SAN PEDRO, SANTA CRUZ, BOLIVIA: DETERMINACIÓN DE FLUORURO

HYDROCHEMISTRY OF GROUNDWATER IN THE MUNICIPALITY OF SAN PEDRO, SANTA CRUZ, BOLIVIA: DETERMINATION OF FLUORIDE

Received 04 12 2021
Accepted 04 26 2020
Published 04 30 2021

Vol. 38, No.1, pp. 46-55, Ene./Abr.2021
Revista Boliviana de Química

38(1), 46-55, Jan./Apr. 2021
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.38.1.5



Full original article

Peer-reviewed

Lizangela Huallpara¹, Mauricio Ormachea^{1,*}, Ramiro Escalera², Omar Ormachea³, José Luis García⁴, Jesús Suso⁵, María Eugenia García¹, Jorge Hornero⁴, Fernando Pérez⁵, Virginia Robles⁴

¹Environmental Chemistry Laboratory, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Chemical Sciences Department, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n, Ciudad Universitaria Cota Cota, phone +59122792238, La Paz, Bolivia, mormachea@fcpn.edu.bo, <http://www.umsa.bo>

²Centro de Investigaciones en Procesos Industriales (CIPI), Universidad Privada Boliviana, Av. Víctor Ustariz, km 6½, Santa Rosa, phone: +591-4-4268287, Cochabamba, Bolivia. <https://www.upb.edu/es/cipi>

³Centro de Investigaciones Ópticas y Energías (CIOE) Universidad Privada Boliviana, Av. Víctor Ustariz, km 6½, Santa Rosa, phone: +591-4-4268287, Cochabamba, Bolivia. <https://www.upb.edu/es/cioe>

⁴Instituto Geológico y Minero de España, Calle ríos Rosas, 23, phone: +34-913495700, Madrid, España. [https:// http://www.igme.es/](https://http://www.igme.es/)

⁵Geólogos del Mundo, Calle Raquel Meller, phone: +34-915532403, Madrid, España. <https://www.icog.es/geologosdelmundo/>

Palabras clave: Fluoruro, Agua subterránea, Hidroquímica, Calidad del agua.

Keywords: Fluoride, Groundwater, Hydrochemistry, Water Quality.

RESUMEN

El agua subterránea es la principal fuente de consumo en muchos centros urbanos y áreas rurales de Bolivia, tal es el caso del Municipio de San Pedro ubicado en el departamento de Santa Cruz. El presente estudio se realizó con la



finalidad de determinar la calidad fisicoquímica del agua subterránea de consumo en 16 comunidades rurales ubicadas dentro del municipio de San Pedro. Los resultados mostraron valores de pH ligeramente alcalinos comprendidos entre 7,8 y 8,6 y la conductividad eléctrica mostró valores en un rango que va de 313,3 a 1189 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las aguas son predominantemente del tipo Na-HCO_3 y contienen elevadas concentraciones de fluoruro (F^-) en un rango que va de 2,1 a 6,4 mg/L excediendo el valor máximo recomendado por la Organización Mundial para la Salud (OMS). Cálculos de índice de saturación (IS) muestran que la fase mineral que podría dar origen al elevado contenido de F^- en agua es la [F-Apatita].

ABSTRACT

The main source of drinking water in many urban centers and rural areas of Bolivia is Groundwater. This is the case of the Municipality of San Pedro located in the department of Santa Cruz. The present study was carried out to determine the physicochemical quality of groundwater used for consumption in 16 rural communities located within the municipality of San Pedro. The results showed slightly alkaline pH values between 7.8 and 8.6 and electrical conductivity in the range 313.3 to 1189 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The waters are predominantly of the Na-HCO_3 type and contain high concentrations of fluoride (F^-) in the range 2.1 to 6.4 mg/L, exceeding thus, the maximum value recommended by the World Health Organization (WHO). Saturation index (SI) calculations showed that the mineral phase that could give rise to the high F^- content in water is [F-Apatite].

*Correspondent author: mormachea@fcpn.edu.bo

INTRODUCCIÓN

La presencia de elevadas concentraciones de F^- en el agua de consumo es un serio problema mundial debido a sus efectos negativos para la salud humana. Las guías para la calidad del agua de consumo humano de la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado un valor límite máximo permitido (LMP) de 1,5 mg/L [1]. La fluorosis es endémica en más de 20 países, siendo Asia uno de los continentes más afectados [2]; muchas poblaciones de la India y la China sufren de fluorosis debido a la ingesta de agua de consumo donde se reportaron elevadas concentraciones de F^- en el agua subterránea afectando a más de 62 millones de personas, incluidos 6 millones de niños [3,4].

En América Latina, México ha reportado concentraciones de F^- de hasta 7,6 mg/L en el área de La Victoria, ciudad de Hermosillo; también se logró evidenciar que los valores más elevados de F^- se encontraban en los acuíferos más profundos en comparación con los menos profundos; además se encontraron concentraciones de hasta 5,6 mg/L de F^- en el agua potable [5-7]. Argentina es uno de los países más afectados en América Latina, con 1,2 millones de habitantes que consumen agua subterránea con elevadas concentraciones de F^- ; dentro del área de La Pampa se reportaron valores de F^- en un rango de 2,9 a 25,7 mg/L en un acuífero poco profundo, así como también valores con mayores concentraciones de F^- en acuíferos más profundos. En la provincia de Buenos Aires, se reportaron contenidos de F^- en el rango de 0,2 a 10,6 mg/L en la llanura Pampeana. En otros países como Ecuador y Perú, estudios recientes también reportan elevadas concentraciones de F^- en agua subterráneas, estos valores exceden la normativa internacional vigente [5-7].

En Bolivia, la presencia de F^- en pozos de agua empleados para el consumo humano ha sido reportada por primera vez a nivel municipal en 2017, a través de un informe técnico de la Unidad de Salud Ambiental dependiente del Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro (GAMSP) en el Departamento de Santa Cruz, donde evidenciaron casos positivos de fluorosis dental en más del 80% de la población expuesta en cuatro comunidades del GAMSP. Las comunidades estudiadas son: Peta Grande, Litoral, San José y Canandoa [8]. Los valores reportados sobrepasan la normativa nacional e internacional donde las concentraciones de F^- en el agua de consumo estaban en un rango de entre 1,5 a 5,5 mg/L (Tabla No. 1).

Este reporte es pionero en el análisis y determinación de flúor en pozos de agua subterránea y sus efectos sobre la salud en Bolivia. El Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) como ente articulador entre la sociedad y los gobiernos municipales, conformó un equipo de investigación en procura de investigar el grado de extensión y los niveles de concentración de F^- además de la calidad fisicoquímica del agua subterránea empleada para el consumo humano en el área que abarca el municipio de San Pedro en Santa Cruz, Bolivia. En este sentido, los principales objetivos de esta investigación fueron: evaluar las posibles fuentes de origen



del F⁻ así como las principales características fisicoquímicas y la calidad del agua en cuanto a su composición química; además de evidenciar la variabilidad y distribución espacio-temporal del F⁻ en un número significativo de pozos de consumo que permitan establecer el grado de contaminación del recurso hídrico subterráneo.

Tabla No. 1. Casos positivos de fluorosis dental – Municipio de San Pedro

Comunidad	F ⁻ en agua (mg /L)	Casos positivos de fluorosis dental
PETA	5,5	84%
GRANDE		
LITORAL	2,0	86%
SAN JOSÉ	1,5	94%
CANANDOA	4,4	84%

EXPERIMENTAL

Área de estudio

El Municipio de San Pedro se encuentra a una distancia de 134 Km al norte de la ciudad de Santa Cruz de la Sierra, posee una extensión aproximada de 370,620 km². Su ubicación geográfica está en la zona 20 S, con coordenadas 450286,7 E y 8136979,9S, se encuentra dentro del sistema hídrico de la cuenca del Amazonas, entre la sub-cuenca del río Piraí y la sub-cuenca del río Grande [9]. Las lluvias, el agua del río Piraí y el agua del río Grande son las principales fuentes de recarga de las aguas superficiales y subterráneas de las cuales se abastecen los pobladores, los animales y los cultivos [10]. Alrededor de 20 comunidades se encuentran asentadas a lo largo del municipio de San Pedro, cada una de ellas se abastece de agua para el consumo por medio de pozos subterráneos instalados en cada población (Figura No. 1).

Toma de muestras

En el presente estudio se colectaron muestras de agua subterránea de pozos de consumo humano ubicados en 16 diferentes comunidades rurales ubicadas dentro del Municipio de San Pedro. La localización de los sitios de muestreo fue realizada con un sistema de posicionamiento global GPS (Garmin modelo GPSmap 60CSx); los sitios de muestreo se detallan en la figura No. 1. El muestreo de agua siguió los protocolos normalizados para la toma de muestras de agua subterránea [11] utilizando envases de plástico limpios de un volumen de 100 ml. Cada muestra se filtró a través de una membrana de 0,45 µm (Sartorius), y se dividió en dos porciones, una para la determinación de cationes mayoritarios preservada en ácido nítrico (pH aprox. 2,0) y la otra para la determinación de aniones mayoritarios. Todas las porciones en sus respectivos frascos fueron refrigeradas a 4,0°C para su análisis en laboratorio.

Determinación de parámetros de campo

La determinación de los parámetros de campo; potencial de hidrogeno, pH; Potencial óxido–reducción, ORP; Conductividad eléctrica, CE; Solidos totales disueltos, STD; Temperatura, T y Oxígeno disuelto; OD, fueron medidos con un equipo portátil marca HANNA Instruments, modelo 98185. La alcalinidad debida al CO₃²⁻ y/o HCO₃⁻ fue determinada mediante titulación ácido-base con ácido sulfúrico 0,2 N hasta pH 5,0.

Determinación de parámetros en laboratorio

Los cationes mayoritarios sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) se determinaron en el laboratorio de Química Ambiental del IIQ, con un espectrómetro de absorción atómica técnica llama Perkin Elmer AAnalyst 200.



Los aniones mayoritarios fluoruro (F⁻), cloruro (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄⁻³), sulfato (SO₄⁻²), se determinaron en el laboratorio de Química Ambiental del IIQ empleando un cromatógrafo de iones marca DIONEX, modelo ICS-1100.

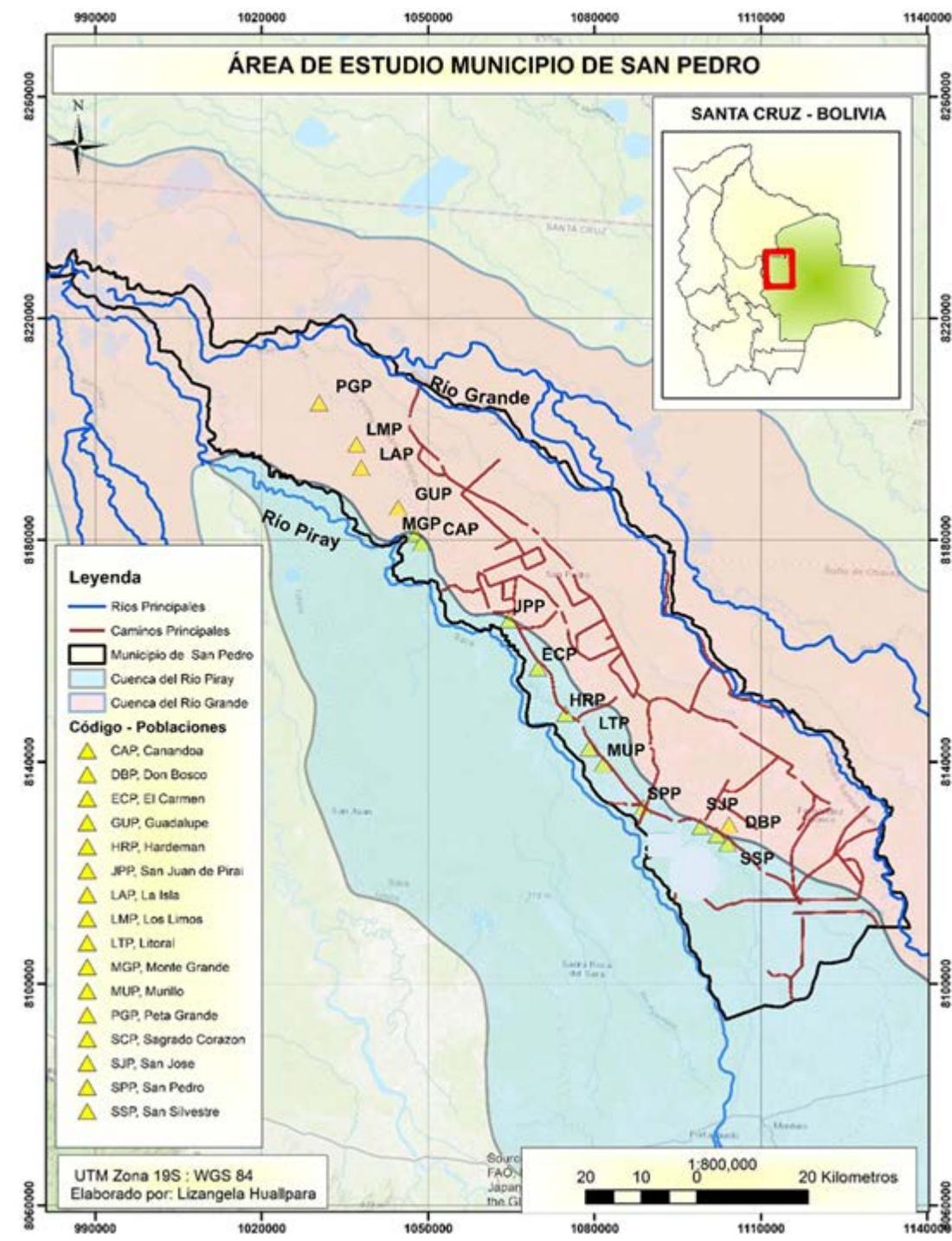


Figura No. 1. Área de estudio- Ubicación de pozos de abastecimiento de agua del Municipio de San Pedro.



El control de calidad de los resultados fue verificado empleando material de referencia certificado, réplicas y blancos de control [12].

Interpretación hidroquímica

Para evaluar los resultados y realizar una mejor descripción de la hidroquímica del agua subterránea estudiada, se utilizó el software Aquachem ver. 4.0264; este software permite elaborar los diagramas Piper, determinar los tipos de agua, elaborar diagramas de Box & Whisker y encontrar correlaciones entre los diferentes iones presentes en las muestras acuosas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla No. 2 despliega los resultados de los análisis físico-químicos de las muestras colectadas en 16 pozos en diferentes comunidades del Municipio de San Pedro. Los parámetros medidos en campo mostraron valores de pH ligeramente alcalinos, comprendidos entre 7,8 y 8,6 con una mediana de 8,3. La conductividad eléctrica varió en un amplio rango desde los 313,1 hasta los 1189 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una mediana igual a 624,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La concentración de F^- en todas las muestras es muy elevada de 2,1 hasta los 6,4 mg/L, superando en todas las muestras el límite permisible de 1,5 mg/L establecido por las guías de la OMS y la norma boliviana NB 512 para agua potable [13].

Tabla No. 2. Resumen estadístico de parámetros físicoquímicos del agua de pozo del Municipio de San Pedro.

Parámetro	Máximo	Mínimo	Mediana	Límite permisible NB 512
pH	8,6	7,8	8,3	6,5 – 9,0
Conductividad específica, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1189	313,1	624,5	1500
Bicarbonatos, mg- CaCO_3/L	275,6	128,0	148,9	370
Cloruros, mg/L	8,4	1,1	2,8	250
Fluoruros, mg/L	6,4	2,1	3,1	1,5
Sulfatos, mg/L	21,2	0,1	11,7	400
Fosfatos, mg/L	0,60	0,13	0,13	-
Nitratos, mg/L	1,3	0,1	0,3	45,0
Calcio, mg/L	11,0	1,8	6,2	200
Magnesio, mg/L	3,7	0,7	1,0	150
Sodio, mg/L	150	61,0	75,4	200
Potasio, mg/L	2,0	0,9	1,3	-

Los resultados de laboratorio referentes a los iones mayoritarios fueron representados en un diagrama de Piper (Figura No. 2). Observando este diagrama y evaluando los resultados de la Tabla No. 2, se puede evidenciar que no hay diferencias significativas entre la composición química de las diferentes muestras de agua de pozos. El agua subterránea del Municipio de San Pedro es predominantemente del tipo Na-HCO_3 .

Los resultados de los análisis de laboratorio para los cationes mayoritarios mostraron los siguientes rangos de concentraciones (Tabla No. 2 y Figura No. 3): Sodio entre 61,0 y 149,8 mg/L (mediana: 75,4 mg/L); calcio entre 1,8 y 11,0 mg/L (mediana: 6,2 mg/L); magnesio entre 0,7 y 3,7 mg/L (mediana: 1,0 mg/L) y potasio entre 0,9 y 2,0 mg/L (mediana: 1,3 mg/L). Con respecto a los aniones mayoritarios los rangos de concentraciones variaron de la siguiente manera (Tabla No. 1 y Figura No. 3): Carbonato entre 128,0 y 275,6 mg/L (mediana: 148,9 mg/L); cloruro entre 1,1 y 8,4 mg/L (mediana: 2,8 mg/L); sulfato entre 0,1 y 21,2 mg/L (mediana: 11,7 mg/L) y nitrato entre 0,1 y 1,3 mg/L (mediana: 0,3 mg/L); siendo los iones predominantes el sodio y el bicarbonato.

Por otro lado, se pudo evidenciar una fuerte correlación positiva entre sodio y bicarbonato ($r=0,983$) lo que nos permite asumir que la composición química mayoritaria podría deberse a la mineralización y/o disolución de fases minerales carbonatadas como la calcita y/o magnesita. También se evidenció una fuerte correlación positiva entre



sodio y F^- ($r=0,985$) y entre bicarbonato y F^- ($r=0,936$) presentes en el agua de pozos lo cual nos permite suponer que el F^- tiende a incorporarse favorablemente a la fase acuosa en una entrono $Na-HCO_3$.

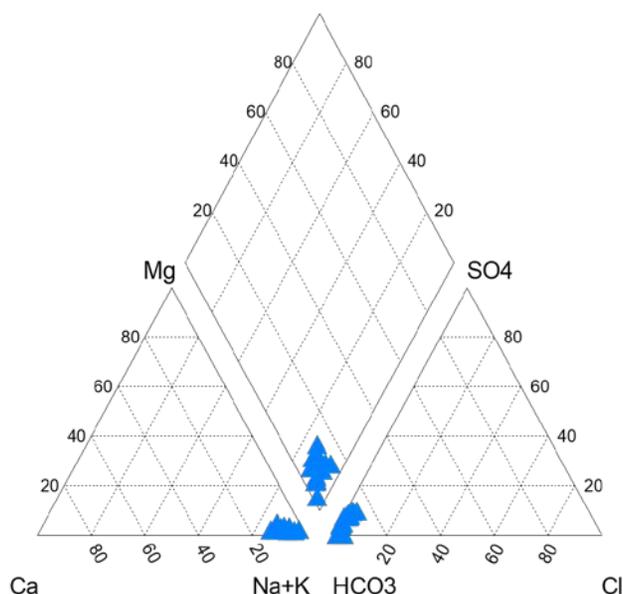


Figura No. 2. Diagrama de Piper del agua subterránea ubicados en el Municipio de San Pedro, marzo 2018.

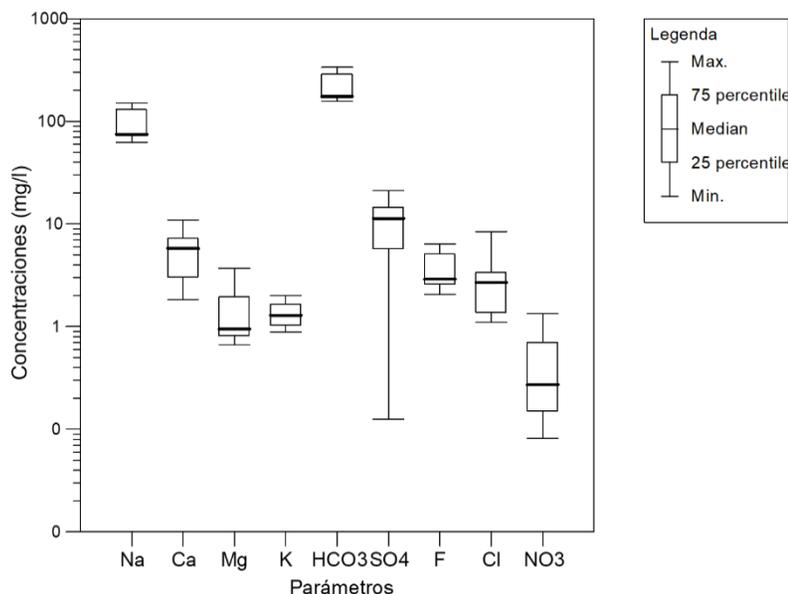


Figura No. 3. Diagrama de Box-Whisker del agua subterránea ubicados en el Municipio de San Pedro, marzo 2018.

El cálculo de índices de saturación (IS) mostró valores positivos para la FCO_3 -Apatita y la hidroxí-apatita siendo estas fases minerales predominantes en todas las muestras de agua subterránea colectadas siendo probable que estas fases minerales contribuyan a la incorporación del F^- a la fase acuosa en el sistema hídrico subterráneo en el municipio bajo estudio.

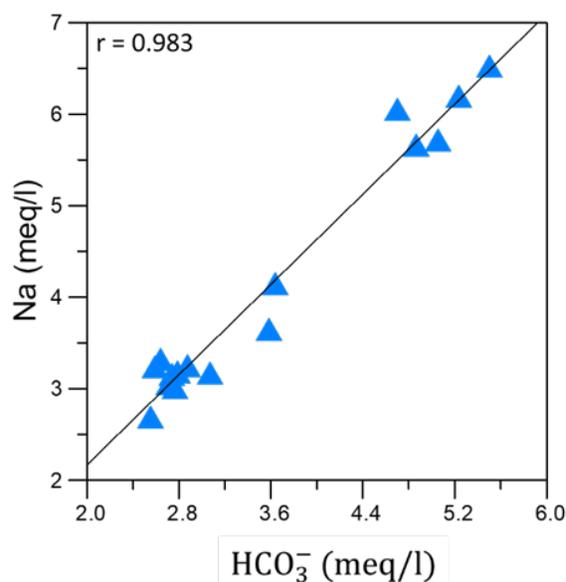


Figura No. 4. Correlación entre Na^+ y HCO_3^- de pozos de agua - Municipio de San Pedro, marzo 2018.

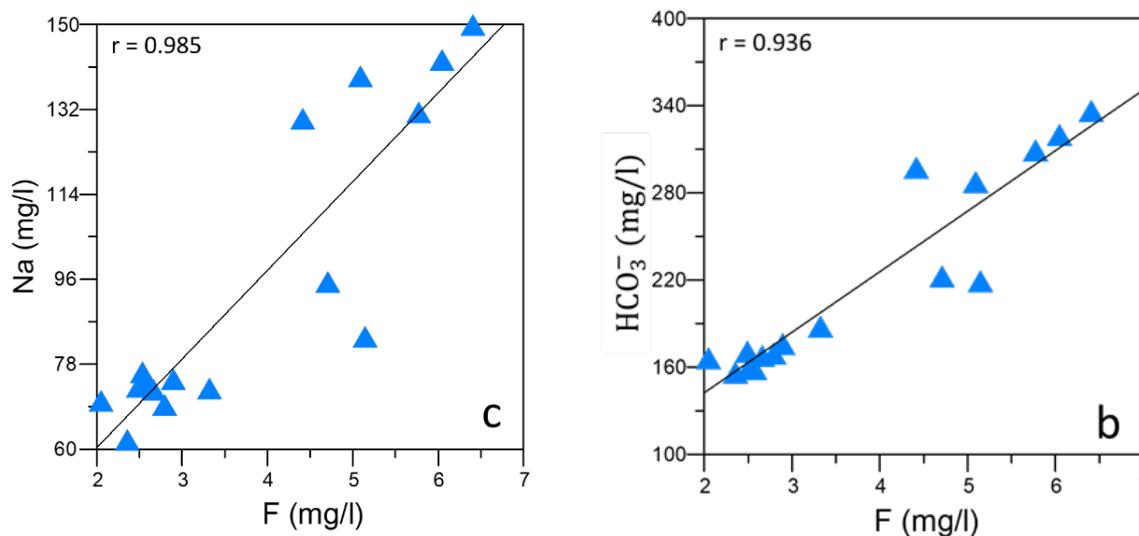


Figura No. 5. Correlación entre Na^+ y HCO_3^- Vs F^- de pozos de agua - Municipio de San Pedro, marzo 2018.

La figura No. 6 permite observar el grado de extensión de la contaminación y la distribución espacial de F^- , donde los valores de las 16 muestras de agua subterránea empleada para consumo se encuentran contaminadas con elevadas concentraciones que sobrepasan los límites máximos establecidos por la OMS y la NB 512 (1,5 mg/L). Si bien el 100% de los pozos de agua muestreados se encuentran contaminados con elevadas concentraciones de F^- , las mayores concentraciones dentro del municipio se determinaron en cinco pozos de agua ubicados en la parte norte del Municipio de San Pedro, específicamente en las comunidades: Peta Grande PGP, Los Limos LMP, La Isla LAP, Canandoa CAP y Guadalupe GUP, con concentraciones de: 6,4 mg/L, 6,1 mg/L, 5,8 mg/L, 5,2 mg/L y 5,1 mg/L respectivamente (Figura No. 1 y Figura No. 6).

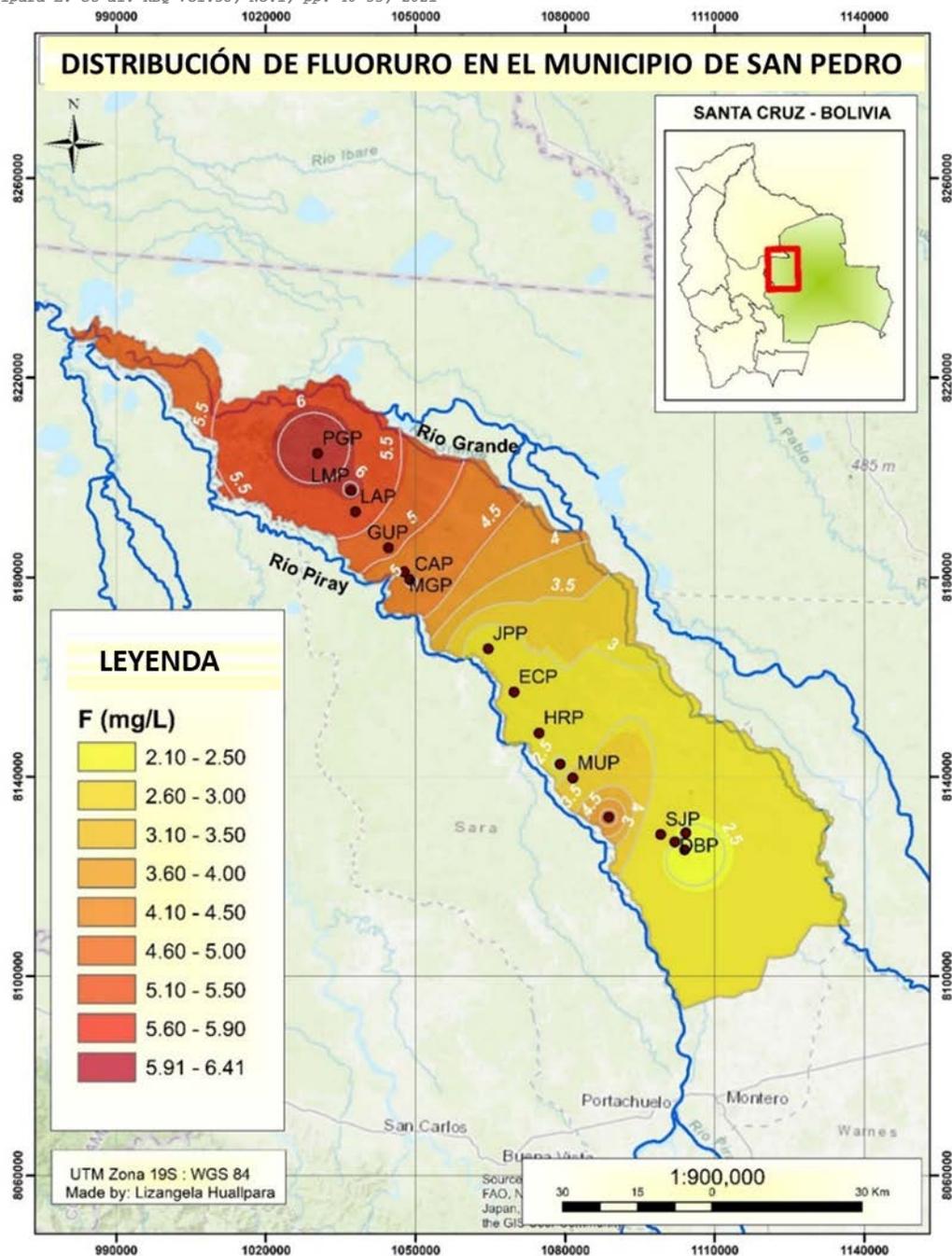


Figura No. 6. Distribución espacial del ión F^- de pozos de agua - Municipio de San Pedro, marzo 2018.

CONCLUSIONES

- El Municipio de San Pedro se caracteriza por estar dentro de un área con escasez de agua potable, principalmente debido al manejo de este recurso hídrico subterráneo, el cual es utilizado para consumo humano, animales y riego.



- La mayoría de los parámetros medidos en laboratorio se encuentran por debajo de los LMP otorgados por la OMS a excepción del F⁻.
- El 100% de las muestras colectadas en época húmeda (marzo de 2018) presenta elevadas concentraciones de F⁻ por encima del LMP de 1.5 mg/L establecido por la norma boliviana 512 para agua potable.
- La contaminación generalizada de F⁻ en el área dificulta el uso de recursos hídricos seguros para el consumo humano. El pozo PGP en la comunidad Peta Grande es el que se encuentra más contaminado con concentraciones de F⁻ de hasta 6,4 mg/L, seguido del pozo en la comunidad Los Limos con concentraciones de hasta 6,1 mg/L.
- La evaluación hidroquímica del agua subterránea proveniente de los 16 pozos muestreados que son predominantemente del tipo Na-HCO₃ con pH neutro a ligeramente alcalino y carácter oxidante o moderadamente reductor.
- Las concentraciones de F⁻ son más altas en la parte norte del Municipio y pueden estar vinculadas a los sedimentos aluviales enriquecidos con estos elementos.
- Los IS calculados indican que la presencia de F⁻ está asociado con la FCO₃-Apatita, que es probablemente la fase mineral más importante de F⁻ en los sedimentos y en la roca madre del acuífero. Los resultados también indican que los carbonatos de calcio y magnesio calcita, pueden ser importantes movilizados de F⁻.
- Es importante continuar con el monitoreo continuo de los parámetros físico-químicos del agua subterránea empleada para consumo del Municipio de San Pedro, porque además de los 4 pozos de agua contaminados por F⁻ e identificados por la alcaldía del Municipio San Pedro se encontró 12 pozos contaminados con F⁻ con los que suman 16 pozos de agua subterránea empleada para consumo distribuidos en diferentes comunidades del municipio.
- Es necesario implementar un sistema de tratamiento previo a la distribución del agua subterránea, toda vez que el consumo de agua con elevadas concentraciones de F⁻ puede causar diferentes tipos de enfermedades (OMS, Agua saneamiento y salud), como la fluorosis dental que ya se hace latente en las comunidades de: Peta Grande, Litoral, San José y Canandoa.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo ha sido ejecutado dentro del marco del proyecto “Detección y remoción de arsénico natural en zonas desfavorecidas con abastecimientos de aguas subterráneas (Bolivia)” - 2016/ACDE/001442, financiado por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID, España).

Los autores agradecen al Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro, Santa Cruz, Bolivia y a su personal técnico que incluye a Juvenal Gonzáles por el apoyo en el viaje de campo, a Blanca Suarez por la logística y a Elisabeth Prado por el apoyo en laboratorio.

REFERENCIAS

1. OMS, Agua saneamiento y salud. (s.f.). 02 de julio de 2015, de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/es/. Access date: Marzo 2021.
2. Farrar, J., Hotez, P., Junghanss, T., Kang, G., Lalloo, D., White, N. Manson's Tropical Diseases, Saunders Ltd, 23rd Edition, 2014, China., pp. 1360.
3. Adimalla, N., Venkatayogi, S. Das, S.V 2019, Assessment of fluoride contamination and distribution : a case study from a rural part of Andhra Pradesh, India, *Appl Water Sci*, 9(4), 94: 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0968-y>.
4. Ali, S., Fakhri, Y., Golbini, M., Thakur, S. K., Alinejad, A., Parseh, I., Shekhar, S., Bhattacharya, P. 2019. Concentration of fluoride in groundwater of India: A systematic review, meta-analysis and risk assessment, *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100224: 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100224>.



5. Ali, S., Thakur, S.K., Sarkar, A., Shekhar, S. **2016**, Worldwide contamination of water by fluoride, *Environmental Chemistry Letters*, 14(3) 291-315. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0563-5>.
6. García, M.G., Borgnino, L., Depetris, P.J. **2014**, Mecanismos of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina), *International Journal of Environment and Health*, 7 (1), 41-57. DOI: <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2014.060122>.
7. Kimambo, V., Bhattacharya, P., Mtalo, F., Mtamba, J., Ahmad, A. **2019**, Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of de fluoridation – State of the art, *Groundwater for Sustainable Development*, 9,,100223: 1-16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100223>.
8. Informe técnico-Municipio de San Pedro **2017**. Gobierno Autónomo Municipal de San Pedro. Santa Cruz: Unidad Municipal de Salud. Available at: mormachea@fcpn.edu.bo
9. Gobernacion de Santa Cruz, **2012**. Cuenca hidrográfica río Piraí, 3636001. Available at: mormachea@fcpn.edu.bo
10. ACF-E. **2010**. Estudio de Caracterización de la Cuenca Alta del Río Grande, 8. Available at: mormachea@fcpn.edu.bo
11. ISO 5667-11. (2014). 61010-1 © Iec:2001, 2014, 13. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/iso/?c=042990>
12. Craig, P.J. *Environmental analysis using chromatography interfaces with atomic spectroscopy*, In: *Applied Organometallic Chemistry*, ed by Harrison, R.M., Rapsomanikis, S., **1990**, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, U.K. 4(4), 387-388, DOI: [10.1002/aoc.590040414](https://doi.org/10.1002/aoc.590040414)
13. Mejia Flores, R., **2005**, Reglamento Nacional para el control de la calidad de agua para el consumo humano. <https://www.yumpu.com/es/document/view/63068904/nb-512-reglamento-control-de-calidad-del-agua-para-consumo-h>.Access.