

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y AMBIENTALES

Trabajo de Fin de Carrera Titulado:

**“DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS
MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO
SEDIMENTABLE EN LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA, NOVIEMBRE
DE 2016 A JUNIO 2017.”**

Realizado por:

ESTEBAN JAVIER VALDIVIESO KASTNER

Director del proyecto:

MSc. Katty Coral

Como requisito para la obtención del título de:

INGENIERO AMBIENTAL

Quito, 6 de Febrero de 2018.

DECLARACION JURAMENTADA

Yo, ESTEBAN JAVIER VALDIVIESO KASTNER, con cédula de identidad # 171613948-8, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.



FIRMA Y CEDULA

1716139488

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

**“DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS
MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO
SEDIMENTABLE EN LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA,
NOVIEMBRE DE 2016 A JUNIO 2017.”**

Realizado por:

ESTEBAN JAVIER VALDIVIESO KASTNER

Como Requisito para la Obtención del Título de:

INGENIERÍA AMBIENTAL

ha sido dirigido por el profesor

KATTY VERÓNICA CORAL CARRILLO

quien considera que constituye un trabajo original de su autor



FIRMA

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

IVONNE CARRILLO

WALBERTO GALLEGOS

Después de revisar el trabajo presentado,
lo han calificado como apto para su defensa oral ante
el tribunal examinador

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ivonne Carrillo', with a horizontal line drawn above it.

FIRMA

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Walberto Gallegos', with a horizontal line drawn above it.

FIRMA

DEDICATORIA

A mi Abuelo Luis por inculcarme el amor a la naturaleza.

AGRADECIMIENTO

A los que siempre están: Laura, Chelita, Natalia, Pablo y Tere. A mis **Padres** quienes con su cariño y comprensión supieron darme su apoyo en cada paso hasta alcanzar mis metas.

A mis **Profesores**, Ivonne Carrillo y Miguel Martínez-Fresneda por su guía y amistad en estos últimos años.

Un especial agradecimiento a **Katty Coral** quien me brindó su apoyo, confianza e infinita sabiduría desde el primer día de universidad hasta la culminación de este proyecto. Sobre todo por haberme tendido esa mano amiga a través de los azares de la vida.

A mis **amigos**, Marthita Belén, Vivi, Sami, Da Crew, David, por su constante apoyo y consejos que me han ayudado durante la etapa universitaria.

A Jendry Moya y su Familia, por su gentiliza e invaluable colaboración para llevar a cabo este proyecto en la Estación Científica Limoncocha.

CONTENIDO

Resumen	iii
Abstract	iv
INTRODUCCIÓN	- 1 -
MATERIALES Y METODOS	- 6 -
<i>Metodología</i>	- 6 -
<i>Punto de muestreo</i>	- 6 -
<i>Metodología de Campo</i>	- 7 -
<i>Materiales</i>	- 8 -
<i>Procedimiento de Recolección de Muestras</i>	- 9 -
<i>Procedimiento de Laboratorio</i>	- 9 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 13 -
<i>Datos Primarios</i>	- 13 -
<i>Parámetros fisicoquímicos</i>	- 13 -
CONCLUSIONES	- 19 -
RECOMENDACIONES	- 20 -
ANEXOS	- 24 -

TABLAS

Tabla 1. Valores normales y valores anómalos de metales pesados en suelo.	- 4 -
Tabla 2. Modelo de Tabla de Reporte Mensual de MPS	- 14 -
Tabla 3. Cantidad Total de Material Particulado Sedimentable en mg/m ² en los meses de muestreo.	- 15 -
Tabla 4 . Concentración de Metales Pesados en el Material Particulado Sedimentable de RBL.	- 18 -

FIGURAS

Figura 1. Mapa del Sistema Nacional de Áreas protegidas en Ecuador (MAE, 2011)	- 5 -
Figura 2. . Ubicación de la Reserva Biológica Limoncocha (MAE.2011)	- 6 -
Figura 3. Mapa de Ubicación del Punto de muestreo (MPS) dentro de la RBL (Elaborado por Valdivieso, 2017).	- 7 -
Figura 4. Equipo de Muestreo Pasivo (Consejería de Medioambiente, 2013).	- 8 -
Figura 5. Dimensiones Embudo Colector (Consejería de Medioambiente, 2013).	- 8 -
Figura 6. Datos Conductividad Eléctrica en el agua lluvia en µS/cm in situ de Noviembre de 2016 a Junio 2017.	- 13 -
Figura 7. Datos de Potencial Hidrógeno del agua de lluvia in situ de noviembre de 2016 a junio 2017.	- 13 -
Figura 8. Datos de Material Particulado Sedimentable en mg/m ² * 30 días en los Meses de Muestreo.	- 16 -
Figura 9. Relación entre Precipitación en la RBL y MPS recolectado.	- 16 -

Figura 10. Dirección del viento vs Concentración MPS mg/m ²	- 17 -
--	--------

ECUACIONES

Ecuación 2. Factor de corrección del Equipo	- 9 -
Ecuación 3. Peso Total del MPS.....	- 10 -
Ecuación 4. Material Particulado Sedimentable	- 10 -
Ecuación 5. Concentración de Material Particulado sedimentable	- 10 -

Determinación de la concentración de metales pesados mediante la caracterización de material particulado sedimentable en la Reserva Biológica Limoncocha, noviembre 2016 a junio 2017.

Determination of the concentration of heavy metals through the characterization of sedimentable particulate material in the Limoncocha Biological Reserve, November 2016 to June 2017.

Javier Valdivieso Kastner¹ & Katty Coral²

¹Universidad Internacional SEK, Facultad de Ciencias Naturales y Ambientales, Quito, Ecuador. Email: javivk_1293@hotmail.com

²Universidad Internacional SEK, Facultad de Ciencias Naturales y Ambientales, Quito, Ecuador. Email: katty.coral@uisek.edu.ec

- Autor de correspondencia: MSc. Katty Coral. katty.coral@uisek.edu.ec

Titulo corto (Running title): Concentración de Metales Pesados en material particulado sedimentable

Resumen

La presente investigación evaluó la concentración de metales pesados (Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb y V) contenidos en el material particulado sedimentable en la Reserva Biológica Limoncocha (RBL), por medio de un análisis químico por espectrofotometría con horno de grafito y gravimetría. Se implementó un equipo de muestreo pasivo basado en normativa internacional, capaz de captar la precipitación y las partículas sedimentables mediante un embudo colector. Se tomaron muestras mensuales a partir de noviembre de 2016 hasta junio de 2017, siendo ocho muestras en total. Los datos que se obtuvieron permitieron la determinación de la dinámica de transporte de metales pesados en Material Particulado Sedimentable (MPs) dentro de la RBL y generaron un aporte para la construcción final de la línea base, que se utilizará como herramienta para la gestión óptima de la Reserva, constituyéndose en el primer aporte atmosférico a este tema. Se obtuvieron valores de MPS comprendidos entre 24.7 y 1,9 mg/cm².mes, y se estableció la estrecha correlación existente entre la concentración de MPs y la pluviosidad del sector. El **Cu** es el metal con mayor presencia en el MPs, sin embargo no se encontró una correlación directa con la concentración de este metal en los sedimentos.

Palabras clave: materia en suspensión, partículas atmosféricas, calidad del aire, metales pesados, áreas naturales

Abstract.

The present investigation evaluated the concentration of heavy metals (Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb and V) contained in the Sedimentary Particulate Material in the Limoncocha Biological Reserve (RBL), by chemical analysis with spectrophotometry in graphite furnace and gravimetry. A passive sampling equipment was implemented based on international regulations, capable of capturing precipitation and sedimentary particles through a collector funnel. Monthly samples were taken from November 2016 to June 2017, with eight samples in total. The data obtained allowed the determination of the transport dynamics of heavy metals in Sedimentable Particulate Material within the RBL and generated a contribution for the final construction of the baseline, which will be used as a tool for the optimal management of the Reserve, constituting the first atmospheric contribution to this topic. PMs values between 24.7 y 1,9 mg/cm².mes were obtained, and the close correlation between the concentration of MPS and the rainfall in the sector was established. Cuprum is the metal with the highest presence in the PMs however no direct correlation was found with the concentration of this metal in the sediments.

Key words: Air quality, Contamination, Protected areas, Dust, Atmosphere, Rainwater.

INTRODUCCIÓN

A casi tres siglos de la revolución industrial, la curva de demografía global ha descrito una tendencia de crecimiento exponencial, en contraste con la fluctuación del poder económico de cada país. Sin embargo, es la explotación indiscriminada de recursos naturales la que ha traído consecuencias catastróficas que se han convertido en una amenaza para la vida en el planeta, dejando un desequilibrio casi imposible de revertir (López, 2001).

En la reserva Biológica de Limoncocha se encuentra el Bloque 15 de producción petrolera, actualmente administrado por PetroAmazonas, parte de su proceso de extracción y refinamiento consiste en extraer mezcla de gases provenientes de los pozos; el gas suele ser quemado a través de antorchas a manera de medida de seguridad. Esto significa que mientras se mantenga la operación del Bloque, la antorcha seguirá encendida siendo una fuente significativa de contaminación hacia la atmósfera todo el día durante todo el año (Valdivieso, 2015).

La atmósfera está compuesta por una mezcla de gases: N_2 (78.08%), O_2 (20.94%) CO_2 , (0.93%) y gases inertes que en conjunto conforman el aire respirable. Esta composición puede verse afectada debido a emisiones de sustancias contaminantes, provenientes de la actividad antrópica o natural, que en consecuencia provocarán un desequilibrio en las propiedades físico químicas del aire (Boubel, 1994). Estas fuentes de contaminación se dividen en estáticas y móviles; las estáticas provienen principalmente de las actividades económicas (producción agrícola, minas, canteras, zonas industriales, centrales de generación de energía, entre otras) y vivienda (calefacción, cocinas, cloacas, chimeneas, etc.) que van a incidir en la composición del aire ambiente, sin embargo, las fuentes estáticas están situadas en zonas de alto índice de intervención por lo cual, las propiedades naturales pueden haberse perdido con el pasar del tiempo (Spiegel & Maystre, 2000).

Por otro lado, las fuentes móviles están sujetas expresamente a vehículos con motor de combustión a partir de gasolina o diésel, al igual que barcos y aviones, los cuales generan una importante cantidad de contaminantes emitidos al ambiente, entre ellos el material particulado. Existe una última fuente de contaminación, de carácter natural, se refiere a erupciones volcánicas, efectos de erosión, esporas y bacterias que pueden incidir tanto en la salud de la población como en la calidad del aire (Spiegel & Maystre, 2000).

Los contaminantes atmosféricos se clasifican de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas: partículas en suspensión y gases. Estos provienen en un gran porcentaje de fuentes móviles, en conjunto con procesos de combustión en industrias. La normativa ecuatoriana, contemplada en el Texto Unificado de Legislación Ambiental (TULSMA) Anexo 4, de la Norma de Calidad del Aire Ambiente, reconoce a: Partículas sedimentables, PM_{10} , $PM_{2.5}$, Dióxido de azufre (SO_2), Monóxido de Carbono (CO), Ozono (O_3) y Dióxido de nitrógeno (NO_2) como contaminantes convencionales del aire. Estos elementos contribuyen al cambio climático y pueden provocar afecciones a la salud, por lo cual su emisión a la atmósfera está regulada y controlada (MAE, 2015).

El contaminante atmosférico de interés para esta investigación es el material particulado sedimentable, este término se refiere a elementos sólidos de un diámetro aerodinámico entre 25 - 45 μm en forma de cúmulos de partículas, polvos, aerosoles, arenas etc. Se encuentran suspendidos en el aire por lapso corto de tiempo, que pueden ser horas o días dependiendo de las condiciones meteorológicas. Su origen proviene principalmente de procesos de combustión en industrias como fabricación de químicos, metalúrgicas, generación de energía, refinación y extracción de petróleo. El material aquí generado puede contener partículas de óxidos metálicos debido a la quema de combustibles orgánicos e inorgánicos, que generalmente son utilizados en la cadena de proceso. De la misma manera, también existe un aporte natural de material, procedente del suelo debido a movilización, vientos y otros fenómenos atmosféricos. Al

liberarse estas partículas se mantienen suspendidas hasta descender al suelo por medio de la lluvia o de su propio peso, transportándose así su contenido (Ayora, 2004).

La acumulación de estas partículas provoca efectos significativos en el ambiente debido a la facilidad de su dispersión, por lo que puede llegar a desequilibrar las condiciones atmosféricas y ambientales. Al precipitar al suelo, puede permear en conjunto con el agua lluvia, lo que puede causar un cambio en las propiedades del suelo, pudiendo ser absorbido por las raíces de las plantas, dándose un proceso de esparcimiento y bioacumulación con metales traza. Esto representa un peligro para la conservación de especies y el mantenimiento de la población de fauna y flora en general (Ayora, 2004).

Los metales son un grupo de elementos químicos que se caracterizan por poseer eficiencia para la conducción de electricidad y calor, suelen ser opacos o brillosos. Tienen propiedades como alta densidad, ductilidad, maleabilidad, tenacidad y resistencia mecánica. Estas particularidades han hecho que el hombre, a través de la ciencia, desarrolle maneras de aprovecharlos, por lo que se utilizan para fabricar miles de productos, desde agujas hasta naves espaciales. También han sido parte de la evolución de carácter biogénico, por lo cual están presentes en concentraciones mínimas dentro del cuerpo humano. Sin embargo al encontrarse en altos niveles son tóxicos para la salud humana y ambiental (Bowie & Thornton, 2002).

Según Bowie & Thornton (2002) en su texto: *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*, la concentración normal de metales pesados en suelo es la que se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores normales y valores anómalos de metales pesados en suelo.

Elemento	Rango normal (ppm)	Concentraciones anómalas (ppm)
As	<5-40	Hasta 2500
Cd	<1-2	Hasta 30
Cu	feb-60	Hasta 2000
Mo	<1-5	10-100
Ni	2-100	Hasta 8000
Pb	10-150	10000 o más
Se	<1-2	hasta 500
Zn	25-200	10000 o más

Existen lugares con mayor vulnerabilidad a sufrir un episodio de contaminación, ya sea por la actividad antropogénica que se lleve a cabo o por su grado de intervención. Es decir, no será la misma magnitud si es que se tala una hectárea de bosque primario para construir una carretera, que si se abre la misma vía dentro de una ciudad. Por lo tanto, las autoridades han designado sitios de protección para la vida natural (SNAP, 2011).

En Ecuador, el Ministerio del Ambiente se ha encargado de clasificar estos espacios en ocho categorías, en donde se encuentran: parques nacionales, reservas marinas, reservas ecológicas, reservas de producción de flora y fauna, refugio de vida silvestre, áreas naturales de recreación, reservas geobotánicas y reservas biológicas. Esta última se considera como un área de conservación con una superficie superior a 10000 hectáreas que tiene como objetivo principal la conservación de ecosistemas completos y sus especies, poco alterados y con nivel de alteración mínimo por efecto de cualquier actividad. Esto significa que el uso de los recursos naturales estará restringido para garantizar el desarrollo de los procesos ecológicos. También es un sitio dedicado a la investigación en el campo ambiental con el fin de encontrar opciones de conservación (SNAP, 2011).



Figura 1. Mapa del Sistema Nacional de Áreas protegidas en Ecuador (MAE, 2011)

Limoncocha es una parroquia rural con una extensión de 4613 hectáreas, se encuentra ubicada en el cantón Shushufindi, en la provincia de Sucumbios. Fue nombrada como Reserva Biológica en el año de 1985, teniendo como objetivo principal la protección de la Laguna de Limoncocha. Este cuerpo de agua abarca una superficie de 4.5 km² y está rodeado de un bosque húmedo tropical, el cual alberga aproximadamente 437 especies entre mamíferos, reptiles y anfibios; constituyéndose un área con alto índice de biodiversidad. En consecuencia, la RBL, fue reconocida como sitio RAMSAR por la UNESCO en 1998, siendo un emblema de conservación y estudio en la región amazónica ecuatoriana (Madera, 2011).

Al momento la Universidad Internacional SEK se encuentra realizando varias investigaciones en la RBL, entre los cuales se encuentra la determinación de metales pesados en aguas, suelos, sedimentos y material particulado sedimentable del aire. Todo esto, con el afán de determinar la dinámica de transporte de los metales en la Reserva, con el fin de garantizar su conservación y salud de la población de la zona.



Figura 2. . Ubicación de la Reserva Biológica Limoncocha (MAE.2011)

El Acuerdo Ministerial 050 del MAE, que sustituye al Anexo 4 del TULSMA, establece que para la medición de MPs se debe utilizar el Método gravimétrico mediante captación de partículas en envases abiertos, haciendo referencia al Método 502 “Methods of air Sampling and Analysis” 3rd Edition de Intersociety Committee de 1988, sin embargo este método se ve plasmado y detallado en el Anexo V del Libro de Registro de Mediciones, en el capítulo de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera, desarrollado por la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, España (Consejería de Medio Ambiente, 2013), con cuya base se construyó el equipo de monitoreo de MPs y se realizaron los cálculos respectivos.

MATERIALES Y METODOS

Metodología

Punto de muestreo

El equipo se ubicó en las inmediaciones de la estación científica de la UISEK, dentro de una zona abierta de aproximadamente 12 m a la redonda, libre de masas arbóreas,

construcciones verticales y demás objetos que puedan interrumpir el depósito de material. (Consejería de Medio Ambiente, 2013).



Figura 3. Mapa de Ubicación del Punto de muestreo (MPS) dentro de la RBL (Elaborado por Valdivieso, 2017).

Metodología de Campo

Como se indicó anteriormente, para esta investigación se construyó el equipo de muestreo (Anexo 1), con base en los parámetros establecidos en el Anexo V del Libro de Registro de Mediciones, en el capítulo de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera, desarrollado por la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, España (2013). (Véase Fig. 4 y Fig. 5). Se tomó esta adaptación debido a que la Ley Ecuatoriana contemplada en el TULSMA, Libro VI, Anexo IV (Acuerdo Ministerial 050), hace una referencia general al método, careciendo del diseño del equipo de muestreo necesario para esta investigación. En contraste, la normativa española dispone del diseño y dimensionamiento de un dispositivo específico, así como de la metodología para la captación del material particulado sedimentable MPs.

Material

Following the criteria in the normative previously mentioned, the protective grille, collector deposit, supports and tripod were made of stainless steel; on the other hand the collector flask is of neutral glass, in order to ensure the taking of data and its reliability. (Figures 4 and 5)



Figure 4. Passive Sampling Equipment (Consejería de Medioambiente, 2013).

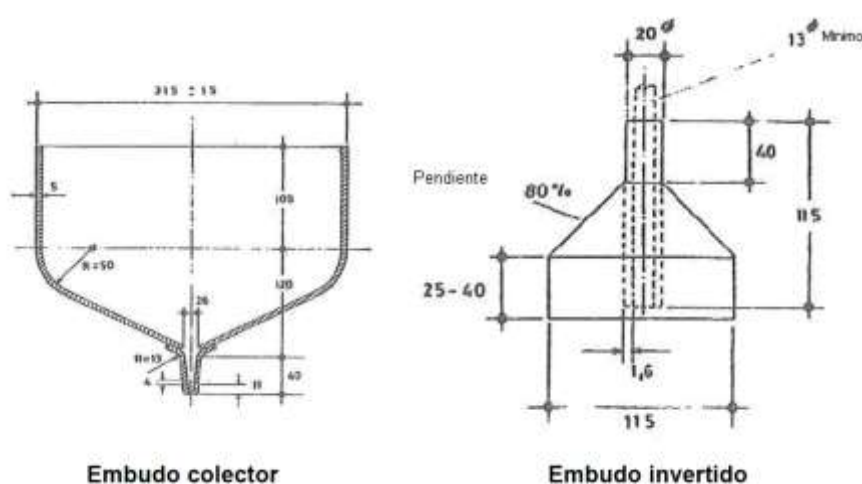


Figure 5. Dimensions Collector Funnel (Consejería de Medioambiente, 2013).

The funnel has a factor (F), expressed in m^{-2} that multiplied by the total weight of MPs in mg, represents the concentration of sedimentable particles in mg/m^2 and is calculated by the following equation:

$$F = \frac{(127.3 * 10^4)}{D^2}$$

Ecuación 1. Factor de corrección del Equipo

Donde D es el valor medio del diámetro del embudo, expresado en mm, resultante de realizar doce medidas de éste en distintos puntos de su circunferencia interior. Estas dimensiones están detalladas en la Figura 5. Debido a que la recolección de las muestras fue mensual, las unidades de reporte incluyen el periodo de muestreo, siendo $mg/m^2.mes$

Procedimiento de Recolección de Muestras

El muestreo se realizó cada mes a partir de noviembre de 2016 a junio de 2017 en un total de nueve salidas al campo.

El agua lluvia se deposita dentro del frasco colector hasta que este se llena completamente. Después se trasvasa a una caneca de 18 litros de volumen con tapa hermética. Una vez culminado el mes de muestreo se traslada al laboratorio para su posterior análisis. Se mide pH y conductividad eléctrica para conocer el estado del agua lluvia y asegurar los datos con las condiciones in situ.

Es importante mantener un diario de campo, manejado por una persona capacitada, que registre los días que se trasvasa el recipiente y la medición de los parámetros.

Procedimiento de Laboratorio

Filtración

Para este proceso se toma en cuenta las recomendaciones de instrucción técnica de la normativa española. Se monta una serie de soportes universales, embudos y balones aforados de 1 L de volumen (Véase Anexo 2), para la colación del agua lluvia a través de papeles filtro cualitativos previamente pesados y numerados (Consejería de Medio Ambiente, 2013).

Gravimetria por Volatilización

Este metodo indirecto basado en el Estándar Methods: 2540 B "Sediments" consiste en pesar el precipitado obtenido, luego se volatiliza el agua y se pesa nuevamente. Por diferencia se determina la masa volatilizada. No ocurre reacción al calentar el precipitado, el agua se evapora por efecto del calor y una vez libre de humedad se determina la masa de MPs.

$$PT = PFS - PFP$$

Ecuación 2. Peso Total del MPS

Siendo:

PT: Peso total del Material Particulado Sedimentable en mg.

PFS: Peso del papel filtro sin precipitado en mg.

PFP: Peso del papel filtro con precipitado en mg, posterior proceso de secado.

Cálculo del Material Particulado Sedimentable en $mg/m^2 \cdot mes$

$$MPs = PT \cdot F$$

Ecuación 3. Material Particulado Sedimentable

Siendo, MPs: Material Particulado Sedimentable en $mg/m^2 \cdot mes$

PT: Peso total del Material Particulado Sedimentable en mg.

F: Factor de corrección en m^2 .

Cálculo de la Concentración de Material Particulado Sedimentable $mg/L/mes$

$$CMPS = \frac{PT}{VF}$$

Ecuación 4. Concentración de Material Particulado sedimentable

Siendo CMPS: Concentración de Material Particulado Sedimentable en el agua lluvia
mg/L/mes

PT: Peso total del Material Particulado Sedimentable en mg.

VF: Volúmen total de filtración de la muestra mensual.

Secado e Incineración

Se secan los papeles filtro en estufa por 24 horas a 105°C (Véase Anexo 3 y 4). Se pesa nuevamente, este dato dará a conocer la masa de Material Particulado Sedimentable que se obtuvo, ya que está libre de agua. Después se depositan los papeles filtro en un crisol de porcelana, para someterlos a un proceso de incineración en mufla por 6 horas a 800°C, obteniéndose cenizas del sedimento (EPA, 1996).

Digestión

En la siguiente etapa se procedió a realizar el método EPA 3050B "Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils", el cual explica que: se debe pesar de 1-2 gramos de muestra seca (en este caso, las cenizas obtenidas) y se coloca en un Erlenmeyer de 250 mL de volúmen. Con una pipeta se añadió 5 mL de agua destilada y 5mL de ácido nítrico puro. Instalado el sistema de reflujo abierto con tubos Graham y una plancha, se calentó el Erlenmeyer a una temperatura de 90 a 95 °C por 10 minutos, luego se adicionó 5mL de peróxido de hidrógeno al 30% cada 5 minutos, hasta que cesó el burbujeo, al mismo tiempo que el color de la muestra cambio de un café oscuro a un amarillo concentrado; esto quiere decir que se han diluido completamente los metales en el medio líquido y el proceso ha sido exitoso (Véase Anexo 5). Por último se dejó reposar el Erlenmeyer a temperatura ambiente para luego filtrar el contenido hacia un matraz aforado de 100 mL de volumen y se aforó con agua destilada, de no ser inmediata la medición de parámetros en el equipo de absorción atómica, fue necesario refrigerar la muestra obtenida (EPA, 1996).

Detección de Metales Pesados por Espectrofotometría de Absorción Atómica en Horno de Grafito (GFAAS)

Este equipo GBC, modelo GEMINAA, es capaz de analizar muestras de un volumen muy reducido entre 1 mL y 100 μ L, debido a su extremo nivel de sensibilidad, ya que se puede obtener mediciones de sustancias en una concentración en partes por billón. Funciona a través de un conjunto de lámparas alimentadas por corriente eléctrica, las cuales producen una longitud de onda estándar para cada elemento. De acuerdo al análisis deseado, se debe configurar el equipo, es decir que cada lámpara tendrá que pasar por un proceso de balanceo y escaneo para conseguir tanto la posición como la temperatura óptima en la que se producirá la radiación (Robledo &Castaño, 2012).

Por otro lado, la cámara donde se posiciona el horno de grafito, está enlazada directamente con la lámpara, de esta manera empieza el proceso de calentamiento. El horno de grafito es un tubo hueco con una longitud de 2 cm y 5 cm de diámetro, capaz de alcanzar temperaturas superiores a los 2000 °C, esta oquedad es donde se situará la muestra a analizar. Una vez que la corriente eléctrica pasa por el tubo, empieza el proceso de atomización aumentando la temperatura paulatinamente por lapso de un min aproximadamente (Carrillo, 2016), (Véase Anexo 6). En esta etapa se aplica la potencia máxima para elevar la temperatura del horno mientras que la muestra es volatilizada, disociándose en átomos libres, los cuales serán registrados por el haz de luz emitido, teniéndose así la absorción atómica, que revelará la concentración del analíto (Robledo &Castaño, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Datos Primarios

Parámetros físicoquímicos

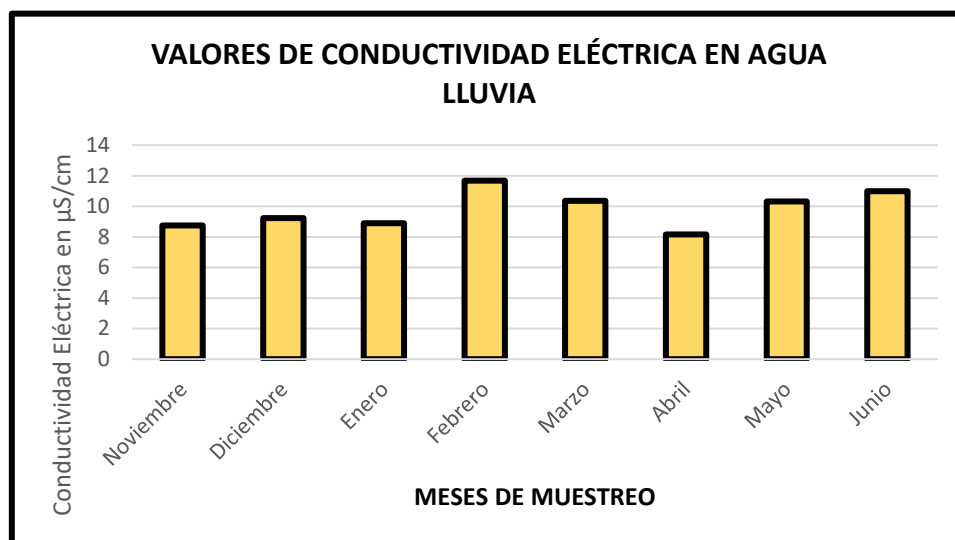


Figura 6. Datos Conductividad Eléctrica en el agua lluvia en $\mu\text{S/cm}$ in situ de Noviembre de 2016 a Junio 2017.

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

En la Figura 6 se puede observar que los valores de conductividad eléctrica se mantienen relativamente estables. El valor mínimo se encuentra en abril con $8,15 \mu\text{S/cm}$. En contraste con un valor máximo de $11,67 \mu\text{S/cm}$ en el mes de Febrero.

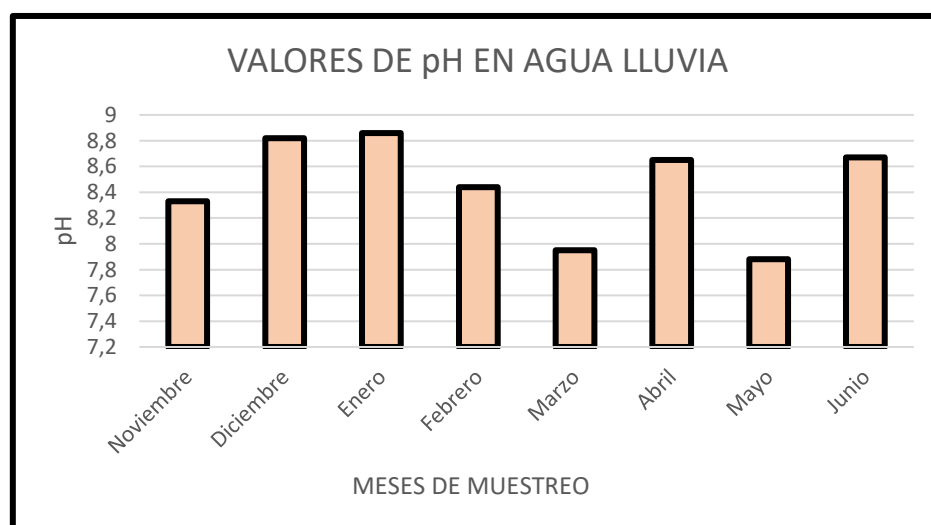


Figura 7. Datos de Potencial Hidrógeno del agua de lluvia in situ de noviembre de 2016 a junio 2017.

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

La Figura 7 muestra los distintos niveles de pH en el agua lluvia. Teniendo que el valor más alto en enero con 8,86 mientras que el más bajo se sitúa en el mes de mayo con un valor de 7,88. Dentro de la escala de pH los valores obtenidos representan un estado neutro y básico, manteniéndose relativamente estables.

En la tabla 2 se muestra el modelo de Reporte mensual y cálculo de MPs:

Tabla 2. Modelo de Tabla de Reporte Mensual de MPS

MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTABLE RBL					
No.MUESTREO	FECHA MUESTREO	#PAPEL FILTRO	PFS [g]	PFP[g]	VOLÚMEN FILTRADO [L]
1	1/11/2016	1	0,8663	0,8783	1
		2	0,8672	0,8829	1
		3	0,8678	0,8813	1
		4	0,8581	0,8824	1
		5	0,8556	0,8696	1
		6	0,8799	0,8840	1
		7	0,8824	0,8911	1
		8	0,8913	0,9015	0,3
SUMATORIA			6,9686	7,0711	7,3
DIFERENCIA DE PESOS PSM-PCM[mg]			0,000103		
Concentración en mg MPS/L lluvia recolectada/mes			0,000014		
D equipo (mm)			230		
FACTO F= 127,3 *10^4/D^2 MÉTODO DE TOMA DE MUESTRAS DE PARTÍCULAS SEDIMENTABLES Gobierno de Cantabria			24,06		
Material particulado sedimentable (mg/m².mes) = Diferencia de pesos (mg) * Factor de Corrección (m⁻²) MÉTODO DE TOMA DE MUESTRAS DE PARTÍCULAS SEDIMENTABLES Gobierno de Cantabria			2,467E-03		

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

La Tabla 2. corresponde al Registro de datos mensual del papel filtro cuantitativo, sus respectivos pesos antes y después de la filtración. Además del volumen de muestra obtenido. Por otro lado se tiene la concentración de MPS en mg MPS/L/Mes además del Factor de

corrección el cual servirá para la ecuación final en el cual se obtendrá la concentración final de MPs en **mg/m².mes**.

La tabla 3. presenta la cantidad de MPs obtenida en los ocho meses de muestreo, así como el valor máximo permisible establecido por la normativa ecuatoriana en el AM 050 (2015):

Tabla 3. Cantidad Total de Material Particulado Sedimentable en mg/m² .mes en los meses de muestreo.

REPORTE TOTAL DE MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTABLE EN LA RBL				
N°	MES/AÑO	MPS (mg/m².mes)	MPS (mg/cm².mes)	MPSmx (mg/cm².mes)
1	nov-16	2,467E-03	24,7	1,0
2	dic-16	1,095E-03	10,9	1,0
3	ene-17	2,358E-03	23,6	1,0
4	feb-17	1,903E-04	1,9	1,0
5	mar-17	1,535E-03	15,4	1,0
6	abr-17	2,029E-03	20,3	1,0
7	may-17	1,071E-03	10,7	1,0
8	jun-17	4,283E-04	4,3	1,0

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

Esta tabla muestra los valores obtenidos de MPs en la Reserva Biológica de Limoncocha después de los meses de muestreo. El valor mínimo se da en el mes de febrero con un valor de **1,9 en mg/cm².mes**. La Figura 8. Muestra los resultados de MPs obtenidos, notándose que los PMs sobrepasan en los ocho muestreos el valor máximo permitido por la Legislación Ecuatoriana de 1 mg/cm².mes.

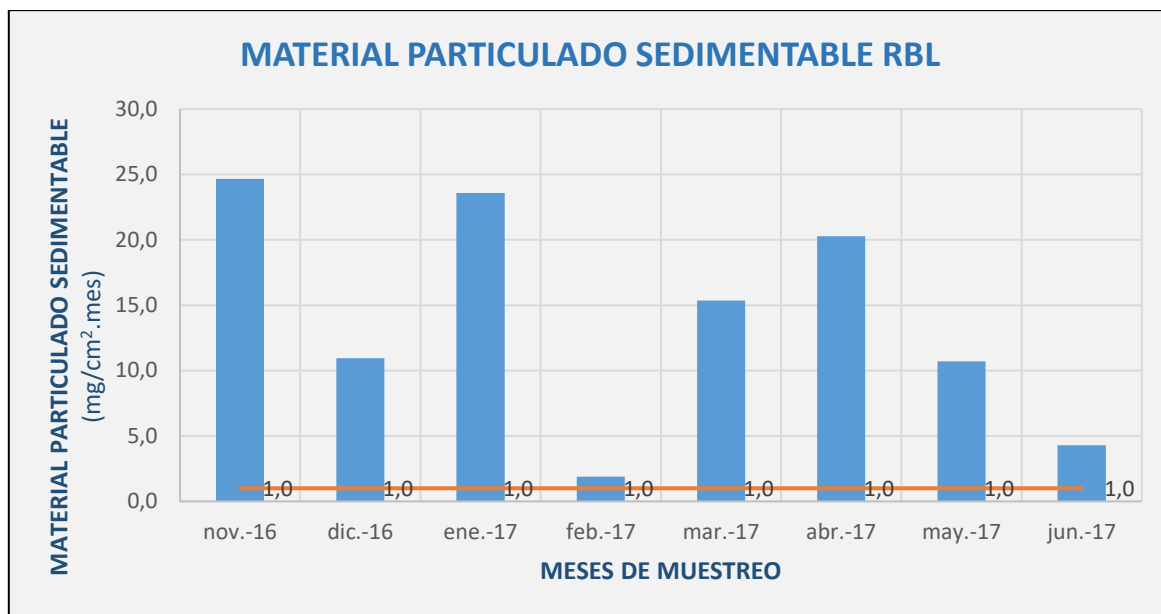


Figura 8. Datos de Material Particulado Sedimentable en $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot 30$ días en los Meses de Muestreo.

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

Como se puede apreciar en la Figura 9, el valor más alto de MPs se detectó en noviembre de 2016 con **2,47 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{mes}$** , en contraste con el mes de febrero de 2017 con un valor de **1,90 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{mes}$** siendo este el de menor contenido de MPS.

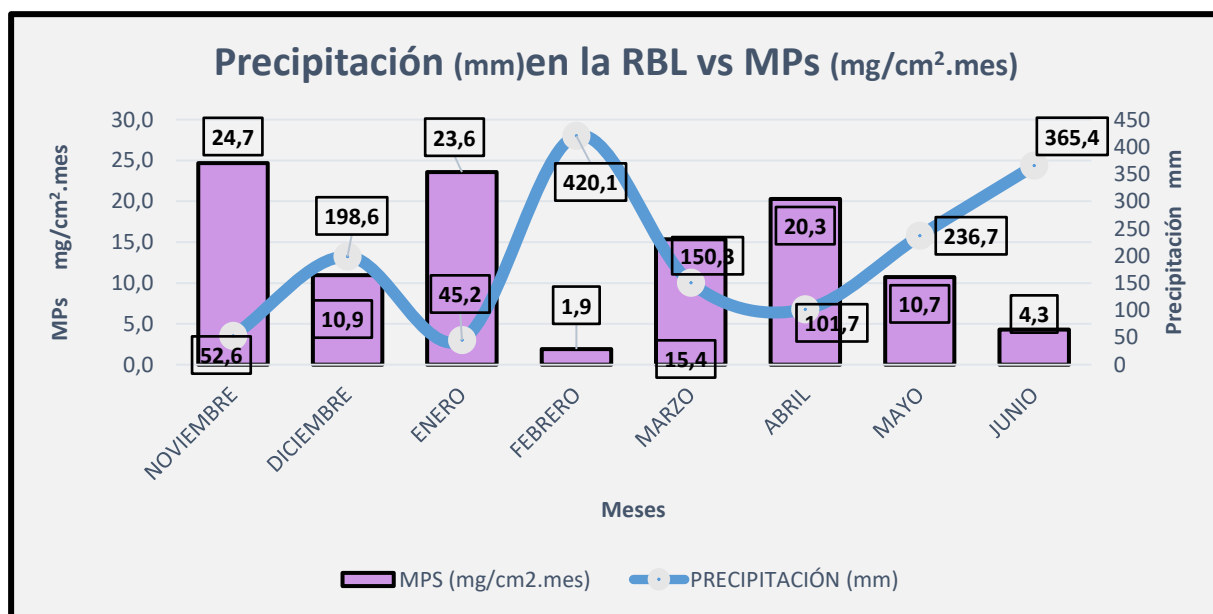


Figura 9. Relación entre Precipitación en la RBL y MPS recolectado.

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

Se puede observar la relación entre la precipitación en mm, registrada por la Estación Meteorológica de la UISEK en contraste con el MPs recolectado en los ocho meses de muestreo. El valor más alto de precipitación se da en el mes de febrero con **420.1 mm** que va de la mano con la menor concentración de MPs que es **1,903E⁻⁰⁴ mg/m².mes**. Esto contrasta con un valor menor de Precipitación de **52,6 mm** en el mes de noviembre, con una concentración de Material Particulado Sedimentable de **24,7 mg/m².mes** siendo el valor más alto de MPs.

La figura 10, correlaciona la dirección del viento en la zona con la concentración de MPs, se aprecia la concentración de MPs en los ocho meses de muestreo en comparación con la velocidad del viento (Estación Meteorológica UISEK), teniendo como direcciones predominantes **Sur, Sureste y Este**. Para la dirección Sur destaca los meses de diciembre, enero y abril. En el Sureste domina el mes de junio, mientras que para la dirección Este sobresale el mes de noviembre. Esto quiere decir que el Material Particulado Sedimentable está siendo arrastrado en dirección a la Laguna Limoncocha, teniendo allí su principal depósito.

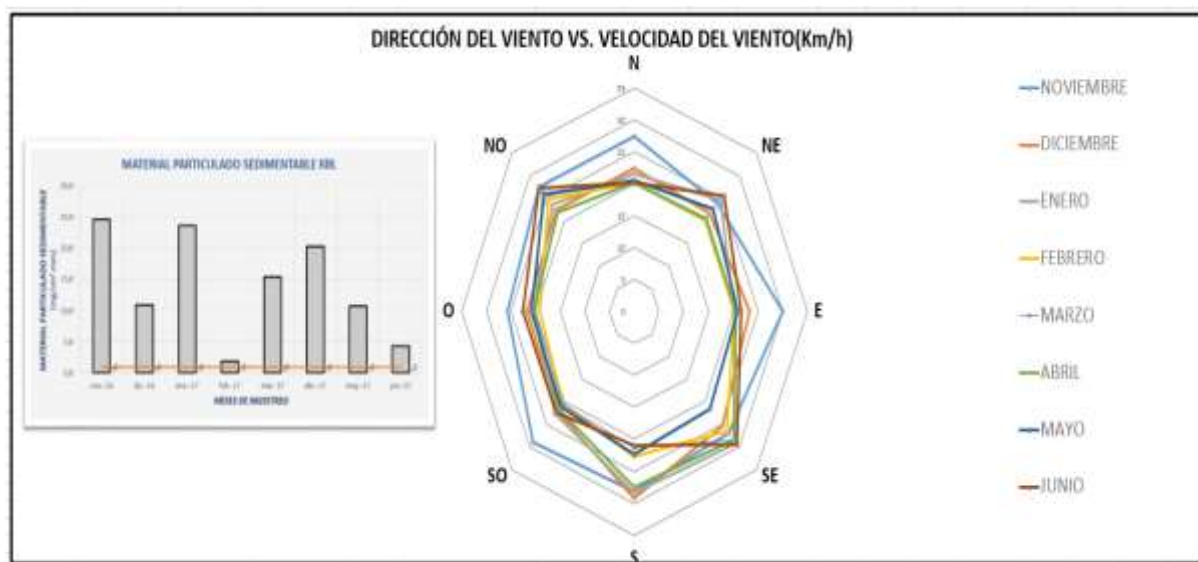


Figura 10. Dirección del viento vs Concentración MPS mg/m²

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

En la Tabla 4, se observan los valores de concentración de metales pesados medidos en el MPS, teniendo **Cobre** como el metal con mayor presencia dentro del análisis con valor promedio de

123,16 ppb. Por otro lado, **Níquel** es el metal con menor concentración, con un valor promedio de **8,72 ppb.** **Vanadio** es el metal con una concentración fuera del límite de detección por el método utilizado. Los resultados tanto de **Cobre** como de **Vanadio** van de la mano con los valores presentados por Ochoa (2017) en su artículo *“Evaluación de la concentración de Aluminio, Cobre, Hierro y Vanadio en aguas, suelos y sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha, para establecer la línea base 2015-2017, con fines de conservación y preservación”*, los cuales son coherentes con los valores aquí presentados; para **Cobre** Ochoa presenta un valor promedio de **85.53 ppm**, mientras que en **Vanadio** su concentración es despreciable. Esto demuestra una correlación entre el nivel de **Cobre** obtenido en MPs y el de sedimentos de la Laguna Limoncocha.

Tabla 4. Concentración de Metales Pesados en el Material Particulado Sedimentable de RBL.

CONCENTRACIÓN (ppb) DE METALES PESADOS EN EL MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTABLE								
ELEMENTO	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5	MUESTRA 6	MUESTRA 7	MUESTRA 8
CADMIO	4,49	10,55	13,47	7,63	6,37	62,29	4,41	40,77
COBALTO	12,54	11,36	13,65	9,36	8,52	22,58	17,3	31,6
COBRE	164,70	58,31	95,02	126,48	111,58	153,4	103,49	172,31
MANGANESO	4,20	4,86	3,88	2,50	2,97	4,47	3,21	4,24
NIQUEL	9,39	8,11	10,75	4,02	24,81	7,58	2,52	2,63
PLOMO	ND	0,40	33,16	167,93	22,62	13,67	ND	ND
VANADIO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZINC	1,54	2,98	17,62	15,68	13,20	1,51	1,99	1,02

Elaborado por: Javier Valdivieso, 2017

CONCLUSIONES

Como se puede observar en las figuras 6 y 7, que corresponden a los parámetros de pH y conductividad eléctrica, los análisis han arrojado valores máximos de 8,86 y 11,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, esto indica que el agua lluvia de Limoncocha es agua de buena calidad para consumo humano, según los valores guía que recomienda la O.M.S: para pH: entre 6,5-8,7, para conductividad un máximo de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C. Esta datación es importante debido a que la población de Limoncocha carece de un abastecimiento de agua potable continuo, por lo tanto se recurre al agua lluvia para sanear esta necesidad. Sin embargo, estos parámetros no son suficientes para garantizar una adecuada calidad de consumo, debiendo establecerse otros parámetros, principalmente de carácter bacteriológico para garantizar la salud de las personas en caso de aprovechamiento.

El Material Particulado Sedimentable excede el nivel mensual de inmisión establecido en el Acuerdo Ministerial 050, con un valor límite de $1\text{mg}/\text{cm}^2 * 30$ días, en todos y cada uno de los meses monitoreados. El valor mínimo alcanzado en el muestreo es de $1.9 \text{ mg}/\text{cm}^2 * 30$ días, es decir es un 90 % superior al mínimo requerido. Sin embargo hay que tomar en cuenta que la normativa está direccionada de manera general, más no hacia la protección de un área natural.

La precipitación es un factor clave dentro de la medición del Material Particulado Sedimentable, ya que como se demuestra en la figura 9, la concentración del MPS se verá disminuida en los periodos de mayor lluvia, en contraste con los lapsos de sequía, en los que el material aumenta.

El viento es un factor que afecta la distribución del MPS, en este caso las direcciones predominantes son: Sur y Este lo cual sitúa el arrastre del material hacia la ubicación de la Laguna Limoncocha.

Se evidenció el contenido de metales pesados dentro del Material Particulado Sedimentable, teniendo Cobre como el metal con mayor presencia dentro del análisis, con un valor promedio

de **123,16 ppb**. Por otro lado, Manganeseo es el metal con menor concentración, con un valor promedio de **3,79 ppb**. De la misma manera existe presencia de Cadmio, Cobalto, Níquel, Plomo y Zinc lo cual delata un foco de aportación de estos metales dentro de la Reserva Biológica Limoncocha.

Dentro de la composición del Material Particulado Sedimentable existen partículas solubles e insolubles, por lo tanto el MPS al ser arrastrado por el viento en dirección a la Laguna Limoncocha, aporta a la composición de los sedimentos mediante las partículas insolubles antes mencionadas. Esto se evidenció gracias al análisis de la concentración de metales pesados, en este caso **Cobre** ya que el contenido mayoritario analizado en el MPS tiene un valor promedio de **123,16 ppb**, que al compararse con la investigación realizada por Ochoa (2017) se obtuvo un valor promedio de **85.53 ppm** de concentración de **Cobre**, siendo el metal con mayor presencia en sedimentos.

Igual conclusión a la anterior se puede aplicar a los suelos de la reserva e incluso a la vegetación de la zona, lo que implica que el monitoreo de metales pesados en aguas, suelos, sedimentos y MPS debe mantenerse constante en la Reserva Biológica de Limoncocha.

RECOMENDACIONES

Es necesario ampliar la red de puntos de muestreo para conocer si existen más aportaciones de Material Particulado Sedimentable, por ejemplo en las inmediaciones de las comunidades y dentro del área de influencia de los pozos petroleros que se encuentran dentro de la Reserva Biológica Limoncocha. Esto con el fin de llegar a una mejor idea de la calidad de aire de la RBL.

Mantener la continuidad de estudios periódicos para conocer los niveles de metales pesados en los distintos recursos (agua, aire, suelo, y sedimentos), ya que estos elementos, debido a su alta

toxicidad representan un peligro para la salud de la población, al igual que el mantenimiento natural de las condiciones ambientales de la Reserva Biológica Limoncocha.

Es necesario realizar más estudios sobre este tema ya que si bien, dentro de la legislación nacional ecuatoriana, existe un valor límite para la cantidad de Material Particulado Sedimentable emitido al ambiente ($1\text{mg}/\text{cm}^2 * 30$ días). Esta no aclara el contenido del mismo, por lo tanto, para complementar, sería óptimo exigir la caracterización del MPs y de esta manera regular su cantidad de acuerdo al sitio de emisión.

Dentro de la normativa ecuatoriana no se especifica un equipo de muestreo para medir Material Particulado Sedimentable, si no se hace referencia a la captación de estas partículas en envases abiertos. Por lo tanto se sugiere mantener un muestreador estándar para la medición de este parámetro, con el fin de obtener datos fiables para la cuantificación del mismo.

Se recomienda empezar con el monitoreo de metales pesados en la vegetación de la Reserva Biológica de Limoncocha ya que producto de esta investigación se nota la presencia de metales en el MPs, sustancia que se deposita en hojas, tallos, raíces y suelo de la zona, lo que podría involucrar bioacumulación de los mismos o consumo indirecto de la población que cultiva en las zonas adyacentes.

Bibliografía:

Acuerdo Ministerial 050. (2013). Ministerio del Ambiente.

Ayora, C. (2004). *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*, Ministerio de Educación y Ciencia. España.

Bowie & Thornton, (2002) " *Environmental geochemistry of potentially toxic metals* ". Springer. Pag 4.

Consejería de Medio Ambiente. (2013). *Libro de Registro de Mediciones. Capítulo Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera*. Cantabria – España.

EPA. (1996). *Method 3050B: Acid Digestion of Sedimentes, Sludges and Soils*. Revisión 2.

López.A. (2001). "Llega al mundo el habitante 7000 millones" Diario Milenio. Mexico D.F-Mexico Enero.

Madera, R. (2011) *Monitoreo de Caimanes (Aligatorinae): Aplicación en estudios poblacionales en la Laguna de Limoncocha, Provincia de Sucumbíos*.

Ministerio del Ambiente. (2015). *Reserva Biológica Limoncocha*. Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador.

Ministerio del Ambiente. (2004) *Anexos de Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente Ambiental*. Libro VI, Anexo IV.

Ministerio del Ambiente. (2011). *Mapa de Ubicación de la Reserva Biológica Limoncocha*. Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador.

Robledo, L. & Castaño, A. (2012) *Validación de la Metodología para el análisis de los metales Cadmio y Plomo en agua tratada por absorción atómica con horno de grafito en el Laboratorio*

de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. Univeridad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química, Colombia.

SNAP. (2017) "*Reserva Biológica*" Pag 3-4.

Spiegel,J. & Maystre, L. (2000) "*Control de la Contaminación Ambiental*" Enciclopedia de Seguridad y Salud en el Trabajo. Pag 55-58.

Valdivieso, N. (2015). *Identidad, Territorio y Petróleo: La comuna Kichwa Limonconcha y la extracción de crudo.* Quito – Ecuador.

ANEXOS

Todas las fotografías corresponden al autor.

ANEXOS 1. EQUIPO DE MUESTREO PASIVO ARMADO EN EL ÁREA DESIGNADA.



ANEXOS 2. PROCESO DE FILTRACIÓN.



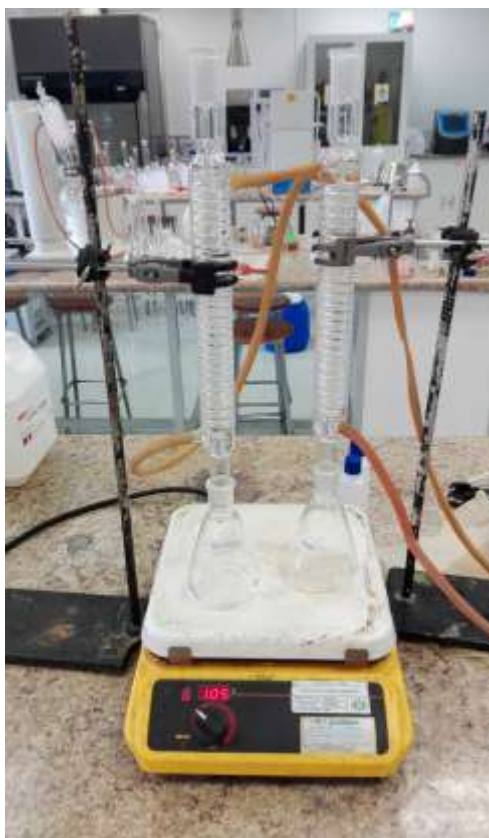
ANEXOS 3. PROCESO DE SECADO.



ANEXOS 4. PROCESO DE INCINERACIÓN.



ANEXO 5. PROCESO DE DIGESTIÓN.



ANEXO 6. EQUIPO DE ESPECTROFOTOMETRÍA POR HORNO DE GRAFITO, CON MUESTRAS.



