UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y AMBIENTALES

Trabajo de Fin de Máster Titulado:

"LIXIVIACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y VANADIO PARA LA DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA CON FINES DE CONSERVACIÓN EN LA LAGUNA DE LIMONCOCHA, SUCUMBÍOS"

Realizado por:

ING. MARCELO FABIÁN CABRERA JARA

Director del proyecto:

Ing. Katty Verónica Coral Carrillo, MSc.

Como requisito para la obtención del título de:

MAGISTER EN GESTIÓN AMBIENTAL

Quito, 09 de agosto de 2018

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, MARCELO FABIÁN CABRERA JARA, con cédula de identidad # 171354376-5, declaro

bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente

presentado para ningún grado a 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

MARCELO FABIÁN CABRERA JARA

171354376-5

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

"LIXIVIACIÓN DE PLOMO, CADMIO Y VANADIO PARA LA DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA CON FINES DE CONSERVACIÓN EN LA LAGUNA DE LIMONCOCHA, SUCUMBÍOS"

Realizado por:

MARCELO FABIÁN CABRERA JARA

como Requisito para la Obtención del Título de: MAGÍSTER EN GESTIÓN AMBIENTAL

ha sido dirigido por la profesora

KATTY VERÓNICA CORAL CARRILLO

quien considera que constituye un trabajo original de su autor

FIRMA KATTY VERÓNICA CORAL CARRILLO

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

ING. JOHANNA LUCIA MEDRANO BARBOZA

ING. EMMA IVONNE CARRILLO PAREDES

Después de revisar el trabajo presentado,

lo han calificado como apto para su defensa oral ante

el tribunal examinador

ING. IVONNE CARRILLO PAREDES

Quito, 09 de agosto de 2018

DEDICATORIA

Este proyecto de investigación quiero dedicárselo en primer lugar a Dios, ya que Él me ha dado la dicha de poder lograr esta meta.

Le dedico a mis padres, mis hermanos y mis sobrinos, los amo con todo mi corazón y este esfuerzo los comparto con ustedes.

Finalmente le dedico a mi mejor amiga Gaby, siempre ha estado en las buenas y en las no tan buenas apoyándome en todo sentido.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, quisiera agradecer a Dios ya que sin Él nada es posible y que gracias a sus bendiciones he podido culminar otra meta que me había planteado hace unos cuantos años; siempre tuve presente el pasaje bíblico "Así que sé fuerte y valiente, no tengas miedo ni sientas pánico, porque el Señor tu Dios, él mismo irá delante de ti. No te fallará ni te abandonará" (Deuteronomio 31:6).

También deseo agradecer a mis padres, ya que con su apoyo incondicional me han sabido ayudar en innumerables ocasiones. Además, agradezco a mis hermanos y mis sobrinos ya que, con sus palabras de aliento, sus juegos y aprendizajes diarios me permitieron mejorar y crecer como persona

Agradezco a mi mejor amiga, Gaby Pérez, ya que, con su apoyo incondicional, su gran cariño y valiosa amistad me ha enseñado el valor que tienen las cosas y además a seguir adelante siempre a pesar de las dificultades que se puedan presentar en el día a día.

Adicionalmente, agradezco a mi directora de tesis Katty Coral, por permitirme realizar un proyecto de investigación innovador que al principio parecía que no se iba a poder, pero la constancia y el profesionalismo con la que se trabajó durante este tiempo, permitió la culminación de este trabajo; a los miembros de mi tribunal, Johanna Medrano e Ivonne Carrillo, quienes colaboraron para la mejora del presente trabajo.

Finalmente agradezco a todos mis profesores de la maestría, por su importante aporte profesional para adquirir nuevos conocimientos; y a todos mis amigos y compañeros que permitieron culminar con éxito este trabajo: Ely, Inge Lucy, don Camilo, en fin; de corazón muchas gracias a todos.

08/08/2018 23:43:23

Para someter a:

To be submitted:

Lixiviación de plomo, cadmio y vanadio para la determinación del coeficiente de transferencia de masa con fines de conservación en la Laguna de Limoncocha, Sucumbíos.

Marcelo Cabrera¹, Katty Coral^{1*}

¹ Universidad Internacional SEK, Facultad de Ciencias Naturales y Ambientales, Quito, Ecuador.

*AUTOR DE CORRESPONTENCIA: Katty Coral, Msc., Universidad Internacional SEK, Facultad de Ciencias Ambientales y Naturales, Quito, Ecuador.

Teléfono: +593-9-83084617; email: katty.coral@uisek.edu.ec

Título corto o Running title: determinación de coeficientes de transferencia de masa de metales pesados

Resumen.

La Laguna de Limoncocha posee en sus sedimentos concentraciones de diversos metales pesados que son considerados elementos químicos que causan daños a ecosistemas, por lo cual y con fines de conservación se realizó la presente investigación cuyo objetivo general fue determinar los coeficientes de transferencia de masa de metales pesados desde los sedimentos de la laguna hacia agua ultrapura, siguiendo el método EPA 1311. Es importante conocer estos coeficientes ya que con ellos se puede inferir el aporte de los sedimentos a la concentración de metales en el agua y consecuentemente, la existencia de estos contaminantes en la flora y fauna de la laguna, que conlleva a la bioacumulación de los contaminantes en seres vivos más complejos como peces, los cuales son consumidos por la población de la zona. En estudios anteriores, se ha determinado la existencia de metales pesados tanto en agua como en sedimentos de la laguna de Limoncocha; sin embargo, no existe un estudio referido a la cinética de la movilidad de dichos metales (sedimento-agua). Es por ello que se determinaron los coeficientes de difusividad mediante el modelo matemático propuesto por Hernández (2016) aplicado a un proceso de lixiviación, mismos que permitieron encontrar la variación de la concentración de los metales en los sedimentos en función del tiempo de agitación. Con este estudio se encontraron coeficientes de transferencia de masa para los metales analizados que están en el rango entre 2,51x10⁻¹¹ cm²/min y 2,86x10⁻⁰⁸ cm²/min para los diferentes puntos de la laguna; estos coeficientes permitieron determinar que la transferencia de masa fue baja y que la contribución de los metales pesados a los seres bióticos se puede complementar con futuras investigaciones en los sólidos suspendidos.

Palabras clave: metal pesado, coeficiente de difusividad, bioacumulación, efectos tóxicos, oriente ecuatoriano, sedimentos, flujo difusivo.

Abstract.

The Limoncocha Lake has in its sediments concentrations of various heavy metals, which are considered chemical elements that damage the ecosystems. Therefore, with conservation purposes, the present research was developed. The general objective was to determine the mass transfer coefficients of heavy metals from the sediments of the Limoncocha Lake to ultrapure water, following the EPA 1311 method. It is very important to know these coefficients because with them is possible to infer the contribution of the sediments to the concentration of metals in the water and consequently. The existence of these pollutants in the flora and fauna of the lake that lead to the bioaccumulation of pollutants in more complex animals such as fish, which are consumed by the population of the area. In previous studies, the existence of contamination by heavy metals in water and in sediments of the Limoncocha Lake has been determined; however, the kinetics of the contamination of these metals have not been studied before. For that reason, the diffusivity coefficients were determined by a mathematic model proposed by Hernández (2016), applied to a leaching process that allowed finding the variation of the concentration of the metals in the sediments as a function of the agitation time. With this study, it was found the mass transfer coefficients of metals analyzed and they are between 2,51x10⁻¹¹ cm²/min and 2,86x10⁻⁰⁸ cm²/min for the different points of the lake. With this coefficients allowed to determine the mass transfer was low and the contribution of heavy metals to biotic beings can be complemented with future investigations in suspended solids.

Key words: heavy metal, diffusivity coefficient, bioaccumulation, toxic effects, Ecuadorian eastern, sediments, diffusive flow.

Introducción.

La actividad industrial tanto petrolera como minera permite que se emitan contaminantes al ambiente como metales tóxicos (plomo, mercurio, cadmio, vanadio, arsénico y cromo) que son dañinos para la salud tanto de flora, fauna y de los seres humanos. Por otro lado, las aguas residuales que no han tenido un tratamiento adecuado, provenientes de las industrias antes señaladas, llegan a los ríos y éstas a su vez pueden llegar hasta lagos y lagunas. Cuando se genera una contaminación ambiental por metales tóxicos, se contamina el agua y los sedimentos, lo que ocasiona una acumulación en plantas y tejidos orgánicos (Ferrera, et. al, 2006, pp. 180-181). En el Ecuador, las actividades petroleras son consideradas como acciones de alto riesgo ambiental debido a que existe la posibilidad de contaminación de agua y suelo, por lo que es importante adoptar medidas necesarias para su adecuado manejo, así como un mejor manejo de residuos. (Cabrera y Montenegro, 2014, p. 51).

En el país existe el Sistema Nacional de Áreas Protegidas, el cual es el encargado de garantizar la conservación de la biodiversidad y el mantenimiento de las funciones ecológicas; este sistema está conformado por: once Parques Nacionales, cinco Reservas Biológicas, una Reserva Geobotánica, nueve Reservas Ecológicas, cuatro Reservas Marinas, seis Áreas Nacionales de Recreación, cuatro Reservas de Producción de Fauna, diez Refugios de Vida Silvestre, una Área Ecológica de Conservación Municipal (Ministerio del Ambiente, 2016).

La reserva utilizada en el presente trabajo de investigación es la Reserva Biológica Limoncocha, la cual se encuentra ubicada en la provincia de Sucumbíos y alberga principalmente la laguna de Limoncocha. (Ministerio del Ambiente, 2017). Un estudio realizado por Beatriz Cordovez sobre la Laguna de Limoncocha en el año 1998, determinó la presencia de metales pesados: plomo, calcio, magnesio, hierro, cromo, bario, zinc, níquel, vanadio y cadmio tanto en los suelos aledaños como en los sedimentos de la laguna (Cordovez, 1998). Con base en las investigaciones realizadas en años anteriores por la UISEK, sobre la

concentración de metales pesados tanto en el agua como en los sedimentos de la Laguna de Limoncocha, se encontró que existe presencia de estos metales y otras sustancias más (Cerón, 2016, p. 57; Estrella, 2017, p. 34; Ochoa, 2017, p. 45; Robalino, 2017, 47).

Los metales pesados son considerados elementos químicos que provocan daños graves a los ecosistemas debido a su largo ciclo de vida, alta toxicidad y alta capacidad de bioacumulación lo que ocasiona alteraciones genéticas en flora y fauna (De la Cruz-Landero, et. al, 2013, p. 26); es por ello que se ha estudiado la cinética de transferencia de masa (TdM) de los siguientes metales pesados: plomo, cadmio y vanadio, por tratarse de los que presentan mayor peligro.

A pesar de existir información sobre la concentración de metales pesados en el agua y los sedimentos de la laguna de Limoncocha con base a las investigaciones desarrolladas durante los años 2016 y 2017, no existe una investigación que se haya realizado sobre el mecanismo de transferencia de masa de los metales desde los sedimentos hacia el agua de la laguna.

La importancia ambiental radica en que, una vez determinada la presencia de estos elementos en los sedimentos de la laguna, los metales pesados pueden quedar retenidos en el mismo, pero también pueden ser movilizados en el agua mediante diferentes mecanismos biológicos y químicos de transferencia de masa. (Solano, 2005, p. 141).

En esta reserva se encuentra una gran variedad de especies de flora y fauna, lo que motivó su declaración como sitio RAMSAR, un reconocimiento internacional para humedales de gran importancia y con alto número de especies de aves. Es por ello que se considera importante desarrollar investigaciones en esta zona, con la finalidad de generar conciencia en el manejo de los ecosistemas frágiles, así como preservar su conservación. (Armas y Lasso, 2011, p. 17).

Es necesario conocer las condiciones cinéticas de los metales pesados con la finalidad de identificar como se afectaría a la vida acuática de la laguna, ya que los metales al ser

bioacumulables, pueden existir en los peces, que a su vez son consumidos por la población de la zona, convirtiéndose en un problema de salud pública, sin necesidad de incluir estudios de bioacumulación en las especies, que, al pertenecer a una Reserva Biológica, no pueden ser extraídas de su hábitat natural.

La presencia en el suelo, agua, aire o sedimentos de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos (contaminantes) es un tipo especial de degradación que se denomina contaminación. El contaminante está siempre en concentraciones mayores de las habituales y en por lo general tiene un efecto negativo sobre algunos organismos. Por su origen puede ser geogénico o antropogénico. Desde un punto de vista legal, los contaminantes antropogénicos son los verdaderos contaminantes. (Galán, 2008, p. 48).

La tabla periódica contiene unos 70 elementos metálicos, de los cuales 59 pueden ser considerados metales pesados, cuando su peso atómico es mayor que el del hierro (55,85 g/mol). Con ciertas excepciones como son el vanadio (V: 50,95 g/mol)), manganeso (Mn: 54,44 g/mol) y cromo (Cr: 52,01 g/mol). (Galán, 2008, p. 49).

Los metales son quizás las sustancias tóxicas más antiguas que se hayan conocido, la toxicidad de algunos de ellos, tales como plomo y arsénico han sido estudiadas desde hace muchos años, a diferencia de otros metales cuya toxicidad ha sido recién reconocida. (Nava y Méndez, 2011, p. 140).

El plomo (Pb) es uno de los metales más usados y conocidos por el hombre, es detectable en prácticamente todas las fases del ambiente y sistemas biológicos. Los niveles ambientales de plomo han sido incrementados más de 1 000 veces en los últimos tres siglos como resultado de la actividad humana, el gran incremento ocurrió entre 1 950 y 2 000. El Pb entra al cuerpo a través de la absorción intestinal por medio de la ingestión; a los pulmones ingresa a través de la inhalación y en la piel por adsorción; el plomo que ha ingresado al organismo es transportado por medio del torrente sanguíneo a todos los órganos y tejidos. Una vez que el plomo ha sido

absorbido puede acumularse en huesos, dientes, hígado, pulmón, riñón, cerebro y bazo. (Nava y Méndez, 2011, p. 142).

El cadmio es un metal que forma parte del grupo IIB de la tabla periódica; la forma iónica del cadmio (Cd⁺²) está usualmente combinada con formas iónicas del oxígeno, cloruros o sulfuros; se ha estimado que 300 000 toneladas de cadmio son liberadas al ambiente cada año de las cuales entre 4 000 a 13 000 toneladas son derivadas de las actividades humanas. El cadmio afecta diversos órganos y tejidos como son: riñón (produciendo disfunción renal tubular, proteinuria e insuficiencia renal crónica), corazón (produciendo arterioesclerosis aórtica y coronaria, incremento en colesterol y ácidos grasos); huesos, testículos placenta, y sistema nervioso central y periférico. El pulmón es un órgano muy susceptible a la exposición a cadmio, la inhalación crónica, puede producir bronquitis. Los mecanismos moleculares de la toxicidad de cadmio no son completamente conocidos hasta el momento; resultados obtenidos de animales en experimentación han mostrado que el cadmio puede interactuar con transportadores de membrana involucrados en la captura de metales esenciales tales como hierro y zinc en el tracto gastrointestinal, logrando desplazar a estos metales ingresando al citoplasma celular (Nava y Méndez, 2011, p. 141).

El vanadio (V) se encuentra en 68 minerales diferentes, en los combustibles derivados del petróleo y el carbón y se utiliza principalmente en la industria metalúrgica. El vanadio es un metal gris plateado que está presente en el ambiente en los estados de oxidación +3, +4 y +5 siendo la forma más predominante la del V⁺⁵. La dosis letal del vanadio depende de la especie, la dieta y la edad. La toxicidad de los compuestos del vanadio aumenta con el incremento de la valencia de este elemento, siendo los pentavalentes los más tóxicos (García, 2006, p. 32).

Los diferentes compuestos de cromo (Cr) representan una gran amenaza al ambiente y al hombre debido a sus múltiples efectos nocivos, de entre los cuales se puede mencionar

lesiones renales, gastrointestinales, del hígado, del riñón, de la glándula tiroides y la médula ósea. La velocidad corporal de eliminación es muy lenta (Chávez, 2010, p. 41).

En 1988, el níquel se incluyó a la lista de los elementos esenciales para las plantas, sin embargo, este elemento es tóxico cuando su concentración es alta. Se absorbe como catión Ni⁺² y es transportado a los sitios metabólicamente activos, ocasionando efectos en el crecimiento.

Las altas concentraciones de zinc en el suelo son una consecuencia frecuente de las actividades antropogénicas. El zinc se encuentra dentro de los elementos traza más móviles y usualmente es débilmente retenido en los suelos. (Orroño, 2002, p. 2).

La transferencia de masa de cualquier metal pesado para cualquier proceso de lixiviación suele interpretarse por una cinética de doble resistencia: Difusión desde el seno de la fase sólida hasta la superficie, y/o difusión desde la superficie al seno de la fase líquida. Este mecanismo de transferencia de masa de manera cuantitativa se expresa en términos de coeficientes de transferencia de masa, esto se puede obtener usando las siguientes ecuaciones: (Hernández, et al, 2016, p.56).

$$X_A = \frac{c_f}{c_0} = \frac{6}{\pi^2} * \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} * e^{-n^2 * y}$$
 [1]

$$y = \frac{\pi^2 * D_A * t}{R^2} \tag{2}$$

Donde:

X_A → Fracción en masa del contaminante

C_f → Concentración del contaminante en el equilibrio, ppm

 $C_0 \rightarrow$ Concentración inicial del contaminante, ppm

 $\mathbf{D}_{\mathbf{A}} \to \text{Coeficiente de Transferencia de masa, cm}^2/\text{min}$

R → Radio promedio ponderado de la partícula, mm

t → tiempo de agitación, min

Con estos antecedentes, se han planteado dos hipótesis que fueron desarrolladas en la presente investigación: (1) Existe mayor transferencia de masa de los metales pesados en las desembocaduras de los ríos Pishira y Playayacu comparando con los otros puntos (centro y muelle); y, (2) existe transferencia de masa de los metales pesados desde los sedimentos de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura, luego de una agitación por 96 horas según el método 1311 de la USEPA.

Finalmente, el objetivo general planteado fue el determinar el coeficiente de transferencia de masa del plomo, cadmio y vanadio de los sedimentos de la laguna de Limoncocha a través de ensayos de lixiviación y análisis químicos, con fines de conservación. Para ello, los objetivos específicos fueron: (1) Desarrollar el ensayo de lixiviación para establecer la cinética de transferencia de los metales pesados hacia agua ultrapura, utilizando el método EPA 1311. (2) Determinar las concentraciones de los metales pesados a diferentes tiempos en los sedimentos de los 5 puntos de la laguna de Limoncocha para la obtención de datos concentración vs tiempo. (3) Calcular los coeficientes de transferencia de masa entre los sedimentos y el agua utilizando un modelo matemático para su ajuste a las condiciones de la zona. (4) Comparar los resultados de concentraciones de metales pesados de los diferentes puntos de muestreo de la laguna para definir el lugar donde exista mayor tasa de transferencia.

Materiales y métodos.

Área de estudio

La reserva Biológica Limoncocha está ubicada en la provincia de Sucumbíos con una extensión de 4 613 hectáreas pobladas de bosque húmedo tropical y fue declarada área protegida el 23 de septiembre de 1 985; protege principalmente la laguna de Limoncocha, una de menor tamaño llamada Yanacocha, y los humedales, zonas de pantano y bosques húmedos tropicales que las rodean. El origen de la laguna de Limoncocha se atribuye a dos teorías: la primera se

debe a que muchos ríos de tamaño mediano y alto caudal (como el río Napo), se desbordan durante la estación lluviosa e inundan las riberas y zonas contiguas; cuando las lluvias disminuyen, el agua se retira hasta la próxima estación lluviosa. Otra teoría dice que existe un acuífero que alimenta a la laguna, puesto que en época seca la laguna permanece con agua. En la laguna de Limoncocha, se desarrollan diversas actividades tanto económicas como sociales (Ministerio del Ambiente, 2017).

En la Figura 1 se muestra la ubicación geográfica de la Reserva Biológica Limoncocha, y de la laguna que lleva su mismo nombre, lugar donde se realizaron los diferentes muestreos y análisis para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

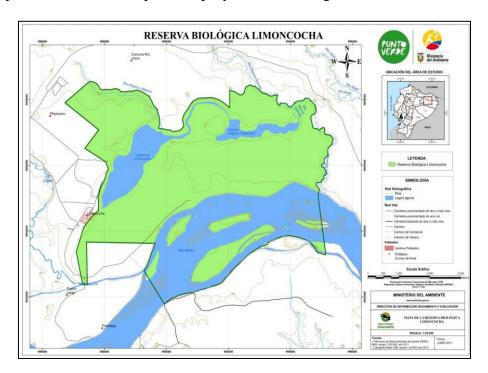


Figura 1. Mapa de las Reservas Biológicas Limoncocha Fuente: Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2011

Muestreo y análisis de laboratorio

Se planificó una visita a la laguna de Limoncocha con la finalidad de tomar muestras de sedimentos según los lineamientos dados por USGS (2009) y USGS (2006). La toma de muestras se realizó en los cinco (5) puntos establecidos en investigaciones anteriores, descritos en la Tabla 1. Para dicha toma se utilizó un nucleador de acero inoxidable de tipo "core

sampler", el cual se dispone en la Estación Científica de la UISEK en la Reserva Biológica Limoncocha.

Tabla 1. Puntos de muestreo tomados de la investigación de Agurto, D. (2016)

		Coordenadas UTM				
Punto	Nombre	X (m)	Y (m)	altura (m.s.n.m.)		
1	Caño	18M0322450	9957026	244 m.		
2	Desembocadura Pishira	18M0321523	9957107	242 m.		
3	Desembocadura Playayacu	18M0320315	9956422	243 m.		
4	Zona profunda	18M0320464	9955756	240 m.		
5	Muelle	18M0319828	9954858	243 m.		

En la Laguna de Limoncocha se pueden considerar dos (2) tipos de puntos de muestreo: un primer grupo que incluye tres (3) puntos de muestreo en un eje transversal al interior de la laguna; éstos permiten continuar con el estudio de línea base de la Laguna siendo: Caño (punto 1), Zona profunda (punto 4) y Muelle (punto 5). Un segundo grupo, igualmente al interior de la laguna, incluye dos (2) puntos de muestreo: Desembocadura Pishira (punto 2) y Desembocadura Playayacu (punto 3), los cuales permiten evaluar la evolución en la concentración de los metales procedentes de los afluentes superficiales a la laguna.

Mediante el mapa mostrado en la Figura 2 se pueden identificar a los puntos de muestreo a lo largo de la laguna de Limoncocha.

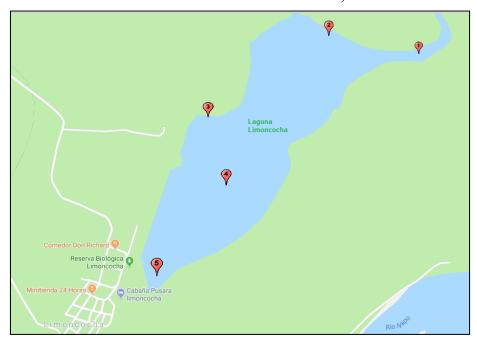


Figura 2. Mapa de los puntos de muestreo de la Laguna de Limoncocha (Fuente: Google maps, elaboración: propia)

Éstos sedimentos fueron transportados inmediatamente a la ciudad de Quito con la finalidad de iniciar con la preparación de las muestras para su posterior análisis, para ello se siguieron los pasos recomendados por USGS (2005). Debido a que las muestras se obtuvieron contienen un alto porcentaje de humedad, se realizó un secado según la norma USEPA (2014), para posteriormente realizar un proceso de molienda y tamizado (Universidad de Concepción, 2007).

Para la determinación de la granulometría en los sedimentos de los cinco puntos de la laguna de Limoncocha, se procedió a realizar la metodología propuesta por Aragón (2013, pp. 42-45). El objetivo de este análisis fue encontrar las condiciones óptimas para la transferencia de masa de los metales pesados de los sedimentos hacia agua ultrapura, utilizando la metodología según el método 1311 (USEPA, 1992). Con tal fin, se construyó el equipo correspondiente para la aplicación de la metodología; éste consistió en la adecuación de varios equipos conectados como se muestra en la Figura 3 y detallados en su función en la Tabla 2.

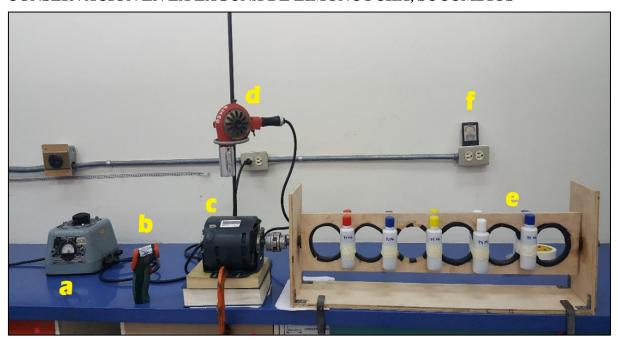


Figura 3. Esquema del sistema de agitación según norma USEPA 1311 Fuente: Propia

Tabla 2. Equipos utilizados para la agitación con su función

ITEM	EQUIPO	FUNCION
a	Regulador de voltaje de 110 V	Obtener una agitación constante a 30 RPM
b	Termocupla de IR	Verificar la temperatura de pared del motor a máximo 60°C para evitar daño del mismo
С	Motor 1/3 Hp	Permitir el giro del sistema de agitación
d	Ventilador	Mantener la temperatura del motor por debajo de los 60°C
e	Porta muestras para agitación	Sostener a los recipientes con las muestras. Puede sostener 10 frascos de 125 mL cada uno o 6 frascos de 1 L cada uno
f	Termohidrómetro	Medir y verificar la Temperatura ambiente a la cual se da el proceso de agitación

Fuente: Propia

Para el sistema de agitación se colocaron 20 g de muestra tamizada con 100 mL de agua ultrapura, en cada uno de los recientes del esquema de la Figura 3 y se realizó una agitación

continua. Transcurrido este tiempo, se procedió a filtrar y secar las muestras según la norma USEPA (2014); las muestras líquidas (lixiviados) se almacenaron en refrigeración. Todos estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Escuela Politécnica Nacional (EPN).

Se determinaron en los sedimentos secos provenientes de la agitación, las concentraciones de los metales pesados de los cinco puntos de la laguna previamente establecidos por Agurto (2016); este análisis y del resto de muestras se realizó en un laboratorio acreditado por el Servicio de acreditación Ecuatoriano SAE en el Distrito Metropolitano de Quito. Dada la disponibilidad del laboratorio, no solo fueron factibles la determinación de los tres metales anteriormente descritos, sino que adicionalmente se pudieron analizar bario, cromo, níquel, estaño y zinc.

Determinación de los coeficientes de transferencia de masa y su influencia en la laguna

Para estos ensayos se utilizó agua ultrapura ya que, al no disponerse de datos previos de transferencia de masa era importante probar con un líquido extractante con nula concentración de metales pesados para facilitar el proceso de transferencia de masa, gracias al gradiente de concentración.

Para poder determinar los coeficientes de transferencia de masa de cada uno de los metales pesados hacia el agua ultrapura, se utilizaron los datos de concentración de metales pesados detallados anteriormente y mediante los modelos matemáticos descritos por Hernández et. al (2016) en el cual se considera la transferencia de masa y los criterios de difusividad desde el seno del sedimento hacia la superficie y desde la superficie del sedimento hacia la fase líquida, fue factible establecer dichos coeficientes, utilizando el método matemático Newton – Raphson.

Finalmente, con estos valores obtenidos se evaluaron las consecuencias que existirán con respecto a las actividades que se desarrollan en la Laguna de Limoncocha, en caso de existir una transferencia de masa significativa de los metales pesados.

Resultados y discusiones

Granulometría:

Una vez que las muestras fueron tomadas de la Laguna de Limoncocha y transportadas a la ciudad de Quito, se procedió a un proceso de secado según la norma USEPA (2014), y posteriormente se realizó un proceso de molienda y tamizado (Universidad de Concepción, 2007). Los resultados obtenidos del análisis granulométrico fueron los que se reportan en la Tabla 3:

Tabla 3. Resultados del análisis granulométrico de las muestras

TIPO DE SUELO	TAMAÑO DE TAMIZ	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4	PUNTO 5
Limo Fino - Arcilla	< 38 μm	9,07%	0,76%	8,84%	4,75%	9,43%
Limo Grueso	Entre 38 y 53 µm	9,30%	15,35%	7,21%	16,74%	16,10%
Arena muy fina	Entre 53 y 106 µm	10,44%	8,11%	20,66%	14,12%	10,77%
Arena fina	Entre 106 y 250 µm	14,63%	12,57%	26,28%	20,26%	14,86%
Arena Media y gruesa	Entre 250 y 850 µm	31,54%	29,34%	27,95%	29,11%	31,94%
Arena muy gruesa	> 850 µm	25,03%	33,87%	9,06%	15,02%	16,90%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Sobre la base de los resultados mostrados en la Tabla 3 y con referencia a las conclusiones y recomendaciones dadas por Hernández (2016) en su documento "Modelo diferencial de transferencia de masa para el análisis de la lixiviación ácida del oil fly ash", que indica que a mayor tamaño de partícula los coeficientes de transferencia de masa son más grandes, se decidió tomar las muestras cuyo tamaño de partícula sea mayor a 250 µm, considerando un tipo de suelo arenoso grueso y muy grueso.

Bajo esta consideración, las muestras que fueron sometidas a un proceso de lixiviación tuvieron una proporción de tamaño de partícula tal y como se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4. Composición de las muestras sometidas a lixivación

TIPO DE SUELO	TAMAÑO DE TAMIZ	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4	PUNTO 5
Arena Media y gruesa	Entre 250 y 850 µm	55,75%	46,42%	75,52%	65,97%	65,39%
Arena muy gruesa	> 850 µm	44,25%	53,58%	24,48%	34,03%	34,61%
TOTAL		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Temperatura ambiente durante la agitación:

Como se mencionó en la metodología, se midió la temperatura ambiente mientras duraba la agitación a 30 rpm. Los resultados obtenidos se visualizan de mejor manera en la Figura 4:

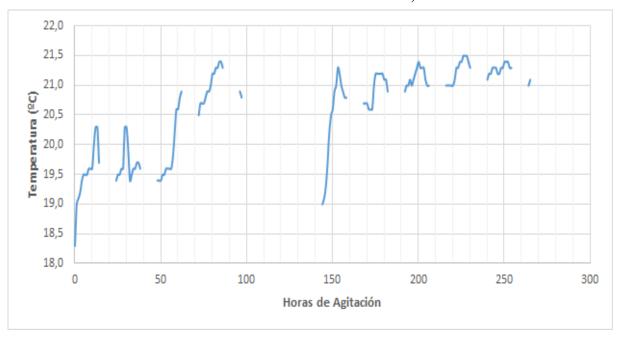


Figura 4. Temperatura ambiente durante el proceso de agitación

De lo obtenido en la Figura 4 se puede visualizar que la temperatura ambiente durante el proceso de agitación se mantuvo entre 18,3 y 21,5°C; esto se debió a que el sistema de agitación se colocó en un laboratorio donde se puede mantener la temperatura relativamente estable. Los incrementos de temperatura que se visualizan se debieron a que el motor se calentaba por su propio funcionamiento y provocaba que la temperatura ambiente también incrementara.

Concentración de metales pesados en el sedimento:

Como se mencionó en la metodología, se envió el sedimento lixiviado a un laboratorio acreditado por el SAE en los diferentes metales a analizar, con lo cual se garantizó la exactitud de los resultados; en el ANEXO 1 se evidencia los certificados otorgados por el SAE (secciones más importantes).

En el ANEXO 2 se muestran los resultados de las concentraciones de los metales pesados cadmio, plomo, vanadio, bario, cromo, níquel, estaño y zinc, tanto iniciales como luego de la lixiviación durante 24 y 96 horas, como resultado de los reportes entregados por el

laboratorio acreditado. Luego de aplicar el modelo matemático desarrollado por Hernández (2016, p. 60) y cuyo ejemplo de cálculo se muestra en el ANEXO 3, se determinaron los coeficientes de transferencia de masa y flujos difusivos para cadmio, plomo, vanadio, bario, cromo, níquel, estaño y zinc, los cuales se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Coeficientes de TdM y flujo difusivo para los metales pesados analizados

METAL	PUNTO	D _A (cm ² /min)	Flujo Difusivo (µg/mm²*año)	METAL	PUNTO	D _A (cm ² /min)	Flujo Difusivo (µg/mm²*año)
CADMIO	P1	9,78x10 ⁻⁰⁹	2,06x10 ⁻⁰³	CROMO	P1	NTM	NTM
	P2	2,86x10 ⁻⁰⁸	7,67x10 ⁻⁰³		P2	6,81x10 ⁻¹⁰	1,21x10 ⁻⁰³
	P3	5,76x10 ⁻⁰⁹	3,18x10 ⁻⁰³		Р3	1,26x10 ⁻¹⁰	1,82x10 ⁻⁰⁴
	P4	8,31x10 ⁻¹⁰	1,74x10 ⁻⁰⁴		P4	2,51x10 ⁻¹¹	1,46x10 ⁻⁰⁵
	P5	2,25x10 ⁻⁰⁹	4,38x10 ⁻⁰⁴		P5	4,47x10 ⁻¹¹	3,08x10 ⁻⁰⁵
	P1	NTM	NTM		P1	3,57x10 ⁻⁰⁹	5,81x10 ⁻⁰³
	P2	8,96x10 ⁻¹⁰	1,50x10 ⁻⁰³	NÍQUEL	P2	NTM	NTM
PLOMO	Р3	1,94x10 ⁻¹⁰	7,40x10 ⁻⁰⁴		Р3	NTM	NTM
	P4	1,09x10 ⁻¹⁰	1,92x10 ⁻⁰⁴		P4	NTM	NTM
	P5	NTM	NTM		P5	NTM	NTM
	P1	6,86x10 ⁻⁰⁹	1,37x10 ⁻⁰³	ESTAÑO	P1	2,57x10 ⁻⁰⁹	3,90x10 ⁻⁰⁴
	P2	4,07x10 ⁻⁰⁹	9,35x10 ⁻⁰⁴		P2	8,41x10 ⁻⁰⁹	1,46x10 ⁻⁰³
VANADIO	Р3	1,07x10 ⁻⁰⁹	2,40x10 ⁻⁰⁴		Р3	8,68x10 ⁻¹⁰	3,40x10 ⁻⁰⁴
	P4	3,75x10 ⁻¹⁰	4,31x10 ⁻⁰⁵		P4	5,60x10 ⁻⁰⁹	1,06x10 ⁻⁰³
	P5	4,50x10 ⁻⁰⁹	8,56x10 ⁻⁰⁴		P5	2,89x10 ⁻¹¹	2,83x10 ⁻⁰⁵
	P1	NTM	NTM	ZINC	P1	NTM	NTM
BARIO	P2	2,42x10 ⁻¹⁰	3,62x10 ⁻⁰³		P2	1,33x10 ⁻⁰⁹	1,43x10 ⁻⁰²
	Р3	2,94x10 ⁻¹⁰	7,81x10 ⁻⁰³		Р3	2,89x10 ⁻¹¹	8,25x10 ⁻⁰⁵
	P4	NTM	NTM		P4	2,12x10 ⁻⁰⁹	1,01x10 ⁻⁰¹
	P5	NTM	NTM		P5	NTM	NTM

¹ NTM: No existe transferencia de masa detectable

Cabe señalar que en ciertos puntos no fue factible determinar los coeficientes de transferencia de masa ni tampoco los flujos difusivos, esto se debió a que la variación de la concentración luego del proceso de lixiviación fue mínima, por lo que, al aplicar el modelo matemático, dio como resultado valores negativos, lo cual es ilógico.

En bibliografía fue factible encontrar valores de coeficientes de transferencia de masa para vanadio (1,5x10⁻⁷ cm²/min) y níquel (1,9 x10⁻⁸ cm²/min) (Hernández, 2016, p. 62); sin embargo, estos valores bibliográficos difieren con los resultados obtenidos en el presente proyecto debido a la diferencia en la materia prima, ya que el trabajo realizado por Hernández se basó en una lixiviación de cenizas, las cuales por su naturaleza tienen altas concentraciones de metales pesados; mientras que en la presente investigación se tomó como materia prima los sedimentos de la laguna de Limoncocha, los cuales presentan presencia de metales pesados, pero no en altas concentraciones si se compara con cenizas.

Sobre la base de lo mostrado en el ANEXO 2 se realizaron gráficas de la concentración versus el tiempo de agitación con la finalidad de establecer los coeficientes de transferencia de masa y el flujo difusivo para cada uno de los metales en cada punto estudiado. El ejemplo de cálculo se muestra en el ANEXO 3; mientras que los resultados obtenidos se muestran a continuación:

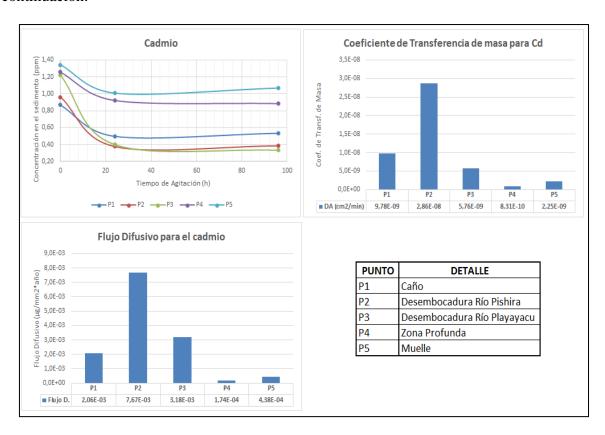


Figura 5. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el cadmio de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

De lo mostrado en la Figura 5, se puede observar que la disminución de la concentración inicial para todos los puntos de la laguna de Limoncocha descienden a las 24 horas de agitación (con excepción del punto 3 y punto 4, los cuales se estabilizan a las 96 horas de agitación), con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para todos los puntos muestreados, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la Desembocadura del Río Pishira con valores de 2,86x10⁻⁰⁸ cm²/min y 7,67x10⁻⁰³ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de cadmio se obtuvo en el muelle (punto 5).

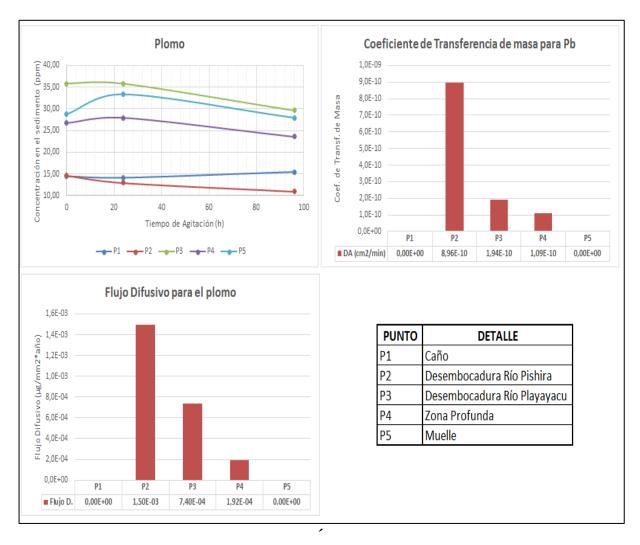


Figura 6. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el plomo de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

Como se puede observar en la Figura 6, la disminución de la concentración inicial de plomo no fue evidente en los puntos Caño y Muelle de la laguna de Limoncocha; los otros puntos tuvieron un descenso de su concentración a las 96 horas de agitación, con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para los puntos desembocadura de Río Pishira, Desembocadura de Río Playayacu y Zona Profunda, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la Desembocadura del Río Pishira con valores de 8,96x10⁻¹⁰ cm²/min y 1,50x10⁻⁰³ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de plomo se obtuvo en la desembocadura de Río Playayacu (punto 3).

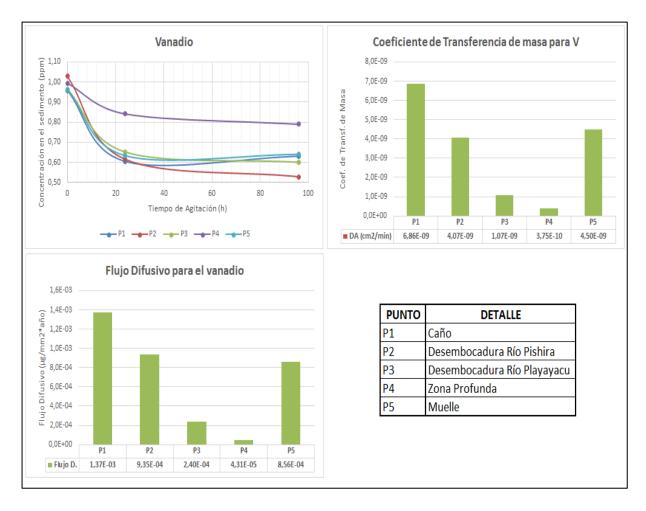


Figura 7. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el vanadio de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

De lo mostrado en la Figura 7, se puede observar que la disminución de la concentración inicial de vanadio para todos los puntos de la laguna de Limoncocha descienden a las 96 horas de agitación (con excepción del punto 1 y punto 5, los cuales se estabilizan a las 24 horas de agitación), con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para todos los puntos muestreados, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en el Caño con valores de 6,86x10⁻⁰⁹ cm²/min y 1,37x10⁻⁰³ μg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de vanadio se obtuvo en la desembocadura del Río Pishira (punto 2).

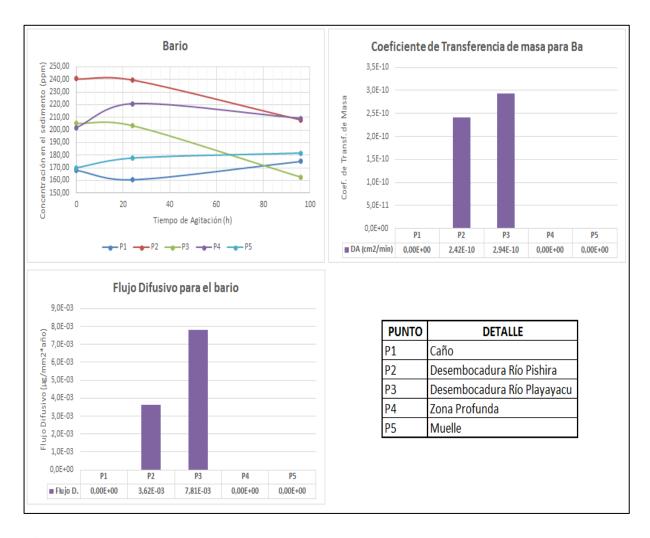


Figura 8. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el bario de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

Como se puede observar en la Figura 8, la disminución de la concentración inicial de bario no fue evidente en los puntos Caño, Zona Profunda y Muelle de la laguna de Limoncocha; los otros puntos tuvieron un descenso de su concentración a las 96 horas de agitación, con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para los puntos desembocadura de Río Pishira y Desembocadura de Río Playayacu, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la Desembocadura del Río Playayacu con valores de 2,94x10⁻¹⁰ cm²/min y 7,81x10⁻⁰³ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de bario se obtuvo en la desembocadura de Río Pishira (punto 2).

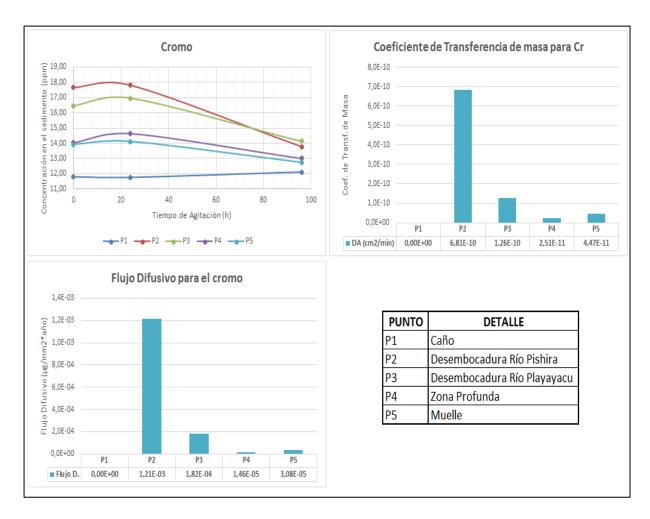


Figura 9. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el cromo de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

De lo mostrado en la Figura 9, se puede observar que la disminución de la concentración inicial de cromo no fue evidente en el Caño de la laguna de Limoncocha; mientras que para los otros puntos monitoreados, la concentración desciende a las 96 horas de agitación; con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para todos los puntos (excepto Caño), teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la desembocadura de Río Pishira con valores de 6,81x10⁻¹⁰ cm²/min y 1,21x10⁻⁰³ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de cromo se obtuvo en la desembocadura del Río Pishira (punto 2).

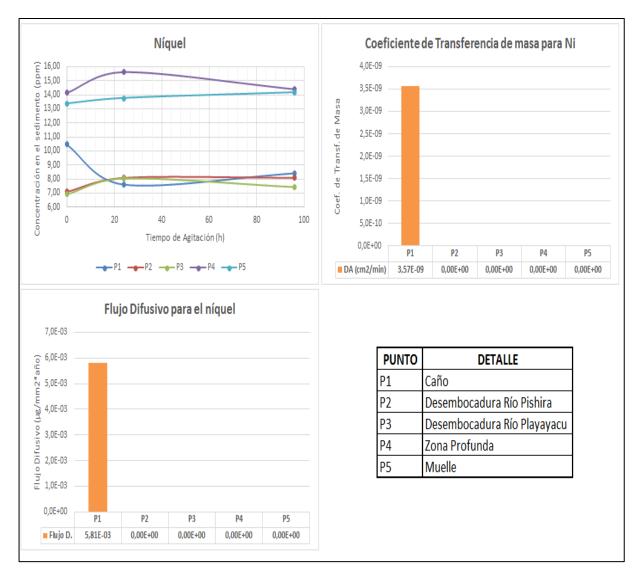


Figura 10. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el níquel de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

Como se puede observar en la Figura 10, la disminución de la concentración inicial de níquel solo fue posible determinar en el punto Caño de la laguna de Limoncocha; los otros puntos no tuvieron un descenso significativo en la concentración, con ello se pudo establecer el único coeficiente de difusividad y el flujo difusivo para el punto anteriormente descrito, teniendo como resultado que un coeficiente de difusividad y el flujo difusivo con valores de $3,57x10^{-09}$ cm²/min y $5,81x10^{-03}$ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de níquel se obtuvo en la zona profunda de la laguna (punto 4).

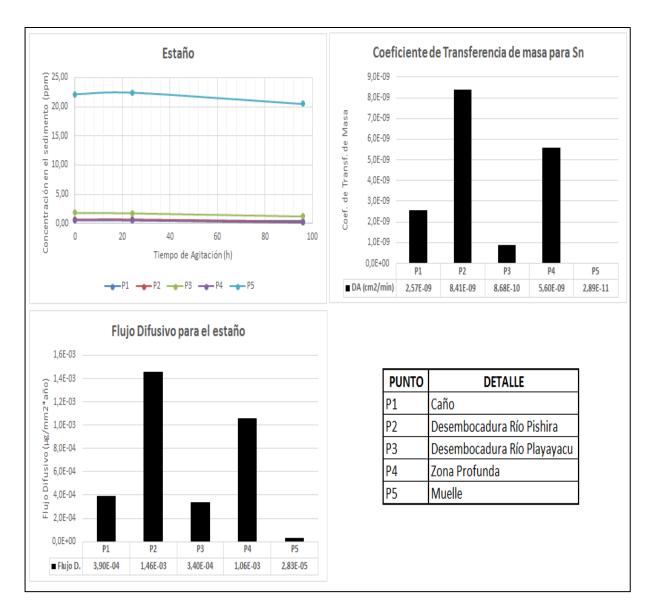


Figura 11. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el estaño de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

De lo mostrado en la Figura 11, se puede observar que la disminución de la concentración inicial de estaño para todos los puntos de la laguna de Limoncocha descienden a las 96 horas de agitación; con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para todos los puntos, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la desembocadura de Río Pishira con valores de 8,41x10⁻⁰⁹ cm²/min y 1,46x10⁻⁰³ μg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de cromo se obtuvo en el Muelle (punto 5).

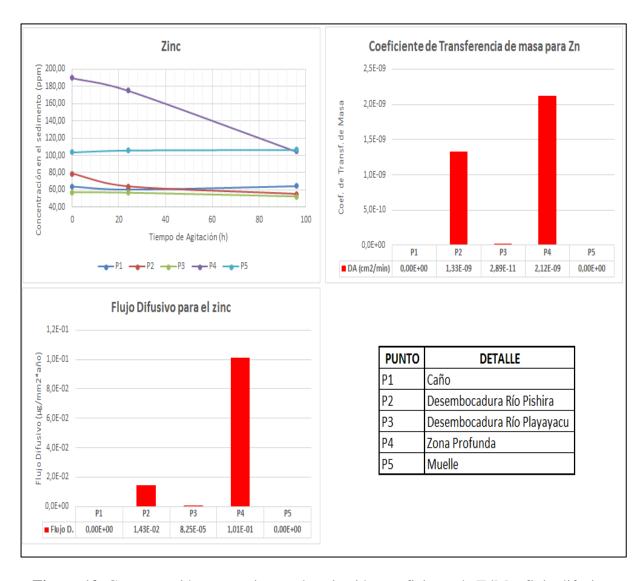


Figura 12. Concentración versus tiempo de agitación, coeficiente de TdM y flujo difusivo para el zinc de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura

Como se puede observar en la Figura 12, la disminución de la concentración inicial de zinc no fue evidente en los puntos Caño y Muelle de la laguna de Limoncocha; los otros puntos tuvieron un descenso de su concentración a las 96 horas de agitación, con ello se pudo establecer los coeficientes de difusividad y el flujo difusivo para los puntos desembocadura de Río Pishira, Desembocadura de Río Playayacu y Zona Profunda, teniendo como resultado que el mayor coeficiente de difusividad y el flujo difusivo se obtuvieron en la zona profunda con valores de 2,12x10⁻⁰⁹ cm²/min y 1,01x10⁻⁰¹ µg/mm²*año; cabe indicar que la mayor concentración inicial de bario se obtuvo en la zona profunda de la laguna (punto 4).

Conclusiones.

De la lixiviación a 24 y 96 horas de agitación, se realizaron gráficas de concentración versus tiempo junto con los valores de la concentración inicial de cadmio, plomo, vanadio, bario, cromo, níquel, estaño y zinc; donde se obtuvo que el equilibrio en la TdM se dio a las 96 horas, excepto en el cadmio y níquel en los cuales se alcanzó el equilibrio a las 24 horas de agitación.

Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa de los metales estudiados a partir de la ecuación propuesta por Hernández y se utilizó el modelo matemático Newton-Raphson para determinar dichos coeficientes.

Se obtuvieron los mayores coeficientes de TdM y flujos difusivos de la siguiente forma: En el punto 1 (caño) para vanadio y níquel; en el punto 2 (Desembocadura río Pishira) para cadmio, plomo, cromo y estaño; en el punto 3 (Desembocadura río Playayacu) para bario; en el punto 4 (Zona profunda) para el zinc y en el punto 5 (muelle) se obtuvieron los coeficientes de TdM y flujos difusivos bajos en comparación con los otros puntos de la laguna.

Se analizaron las concentraciones iniciales para cada metal en cada punto de la laguna; y se obtuvo como resultado que las mayores concentraciones se dieron en el punto 2 para vanadio, bario y cromo; en el punto 3 para el plomo; en el punto 4 para el níquel y zinc y en el punto 5 para el cadmio y estaño.

En los metales cuyo peso molecular es bajo: Vanadio (51 g/gmol), cromo (52 g/gmol) y zinc (65 g/gmol), el coeficiente de TdM tiene relación directa con la concentración inicial del metal; debido a que, al tener menor peso molecular, su difusividad tiene relación con la cantidad inicial del contaminante en el sedimento. Mientras que, para los otros metales, lo influyente fue el tamaño de partícula.

En el punto 1 (caño) existe mayor difusividad de vanadio y níquel; en el punto 2 (Desembocadura río Pishira) existe mayor difusividad de cromo cadmio, plomo y estaño y mayor concentración inicial de cromo, vanadio y bario; en el punto 3 (Desembocadura río Playayacu) existe mayor difusividad de bario y mayor concentración inicial de plomo; en el punto 4 (Zona profunda) existe mayor difusividad de zinc y mayor concentración inicial de níquel y zinc; y en el punto 5 (muelle) existe mayor concentración inicial de cadmio y estaño.

La concentración inicial y final obtenidas luego de la lixiviación durante 96 horas fueron despreciables para el plomo en los puntos 1 y 5, bario en los puntos 1, 4 y 5, cromo en el punto 1, níquel en los puntos 2, 3, 4 y 5 y el zinc en los puntos 1 y 5; lo que originó que no sea factible determinar los coeficientes de transferencia de masa.

Los metales pesados cadmio, vanadio y estaño presentaron variaciones en las concentraciones iniciales y finales luego de la lixiviación durante 96 horas en todos los puntos monitoreados de la laguna, razón por la cual fue factible determinar los valores de coeficientes de transferencia de masa y flujos difusivos para todas las zonas de la laguna.

Los coeficientes de transferencia de masa de los metales pesados hacia agua ultrapura están en el rango entre 2,51x10⁻¹¹ cm²/min y 2,86x10⁻⁰⁸ cm²/min; sin embargo, si se realizara

una lixiviación con agua propia de la laguna de Limoncocha, los coeficientes serían más bajos, ya que el agua de la laguna posee trazas de dichos metales y sería complicado determinar si la transferencia de masa se da entre los sedimentos al agua de la laguna o viceversa.

Los coeficientes de transferencia de masa para el vanadio y níquel son menores que los valores bibliográficos debido a la diferencia en la materia prima utilizada, ya que en los datos bibliográficos se estudió la transferencia de masa a partir de cenizas, mientras que en la presente investigación se tomaron sedimentos de la laguna de Limoncocha.

Se demostró que existe transferencia de masa de los metales pesados analizados desde los sedimentos de la laguna de Limoncocha hacia el agua ultrapura, con diferentes valores de coeficientes de difusividad entre cada punto y entre metales.

Los puntos 2 y 3 (desembocaduras de los ríos Pishira y Playayacu) tienen los valores más altos de coeficientes de difusividad para todos los metales, excepto para el níquel, zinc y estaño que tienen coeficientes mayores en otros puntos de la laguna.

Existe transferencia de masa de los metales pesados hacia agua ultrapura; sin embargo, al tener coeficientes difusivos bajos, la contribución de los metales pesados a los seres bióticos se puede complementar con futuras investigaciones en los sólidos suspendidos.

Recomendaciones.

Realizar la determinación de la concentración de aquellos metales pesados con mayores coeficientes de difusividad en el lixiviado, con la finalidad de determinar la permanencia de estos contaminantes en el agua.

Es recomendable utilizar otros métodos para determinar los coeficientes de transferencia de masa en el lixiviado con la finalidad de comparar dichos valores con los obtenidos en la presente investigación.

Se recomienda utilizar equipos con mayor sensibilidad (ppb) para la cuantificación de los metales pesados en futuros proyectos, con ello se podría establecer de mejor manera los coeficientes de transferencia de masa.

Es recomendable continuar con un seguimiento anual de las concentraciones iniciales de los metales pesados en los sedimentos y también someter las muestras a los procesos de lixiviación desarrollados en la presente investigación; de tal manera de que se pueda tener un histórico sobre la movilidad de los metales pesados.

Se recomienda realizar investigaciones sobre los metales pesados en los sólidos suspendidos de la Laguna de Limoncocha con la finalidad de incrementar el campo de estudio y poder tener un mayor criterio para inferir lo que puede pasar a los seres bióticos de la laguna; con esto se evita el análisis de metales pesados en los seres vivos como peces.

Realizar este estudio en las áreas protegidas a nivel nacional que sean susceptibles a contaminación por metales pesados, a fin de inferir sobre los fenómenos de contaminación a los cuales están expuestos muchos ecosistemas.

Agradecimientos.

Un agradecimiento al personal que labora en la estación científica de la UISEK en Limoncocha quien colaboró para la toma de muestras; adicional a ello un agradecimiento a los colaboradores de laboratorios de Operaciones Unitarias y de Análisis Instrumental de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la Escuela Politécnica Nacional quienes colaboraron facilitando los equipos para el tratamiento de las muestras; finalmente y no menos importante, un especial agradecimiento a las personas que colaboraron en el Laboratorio GRUENTEC Cia. Ltda., quienes ayudaron a la cuantificación de la concentración de los metales pesados de las muestras enviadas.

Referencias Citadas.

- Agurto, D. (2016). Evaluación de la concentración de mercurio, aluminio y cobre en agua, suelos y sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha para establecer la línea base. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- Aragón, C. (2013). Diseños a escala de laboratorio y piloto de un sistema de remediación electrocinética de suelos contaminados con metales pesados. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Armas, M. y Lasso, S. (2011). "Plan de manejo de la Reserva de Limoncocha". Ministerio del Ambiente.
- Cabrera, M., Montenegro, L. (2014) Estudio de dos tratamientos a escala piloto para la biodegradación de suelos contaminados por hidrocarburos por el método de Landfarming. Revista Politécnica. 34(1), 50-61. ISSN: 2477-8990.
- Cerón, M. (2016). Evaluación de la concentración cadmio y níquel en agua, suelos y sedimentos de la reserva biológica de Limoncocha para establecer la línea base, 2015-2016. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- Chávez, A. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. Revista Ingenierías, Universidad de Medellín. 17(9), 41-49. ISSN: 1692-3324.

- Cordovez, B. (1998). Caracterización y evaluación de los suelos y sedimentos del sector de la Laguna de Limoncocha. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- De la Cruz-Landero, N., Alderete, A., Laffón, S. (2013) Acumulación de metales pesados en sedimentos del ecosistema manglar en laguna de términos, Campeche, México. Foresta Veracruzana. 15(1), 25-30. ISSN: 1405-7247.
- Estrella, M. (2017). Evaluación de la concentración de arsénico, bario, Manganeso y plomo en aguas, suelos y sedimentos de la Reserva biológica limoncocha, para establecer la Línea base 2015 2017, con fines de conservación y Preservación. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- Ferrera, R., Rojas, N., Poggi, H., Alarcón, A., Cañizares, R. (2006) Procesos de biorremediación de suelo y agua contaminados por hidrocarburos del petróleo y otros compuestos orgánicos. Revista Latinoamericana de Microbiología. 48(2), 179-187.
- García, G. (2006) El vanadio, un elemento ambiguo. Acta toxicológica argentina. 14(2), 32-36. ISSN: 1851-3743.
- Galán, E. y Romero, A. (2008) Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Revista de la sociedad española de mineralogía. 10(1), 48-60. ISSN: 1885-7264.
- Hernández, J., González, J., Carruyo, G. y García, C. (2016) Modelo diferencial de transferencia de masa para el análisis de la lixiviación ácida del oil fly ash. Revista Tecnocientífica, Universidad Rafael Urdaneta URU. 11(1), 55-65. ISSN: 2343-6360.
- Ministerio del Ambiente, (2016). Áreas protegidas del Ecuador, socio estratégico para el desarrollo.

 Recuperado de:

 http://suia.ambiente.gob.ec/documents/10179/346525/Areas+Protegidas+del+Ecuador.

 pdf/390b099f-6f57-4d38-bf17-cea3a138caf5. (Abril, 2018).

- Ministerio del Ambiente, (2017). Reserva Biológica Limoncocha. Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador. Recuperado de: http://areasprotegidas.ambiente.gob.ec/es/areas-protegidas/reserva-biol%C3%B3gica-limoncocha. (Noviembre, 2017).
- Nava, C. y Méndez, M. (2011) Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). Arch Neurocien (Mex) INNN. 16(3), 140-147.
- Ochoa, M. (2017). 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. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- Orroño, D. (2002). Acumulación de metales (cadmio, zinc, cobre, cromo, níquel y plomo) en especies del género Pelargonium: suministro desde el suelo, ubicación en la planta y toxicidad. (Tesis presentada previo a la obtención del título de Doctor en el Área de Ciencias Agropecuarias y Ambiental, publicado). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- Robalino, R. (2017). Determinación de Cd, Co, Ni, Zn en agua, suelo y sedimento de la RBL en el período 2015-2017 para establecer la línea base con fines de conservación. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
- Rueda, C. (2017). Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de sedimentos de la Reserva Biológica de Limoncocha. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Magister en Gestión Ambiental no publicado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.

- Servicio de Acreditación Ecuatoriano, (2017). ALCANCE DE ACREDITACIÓN (2017), Laboratorio GRUENTEC Cía. Ltda. Recuperado de: http://www.acreditacion.gob.ec/wp-content/uploads/2017/10/GRUENTEC-v3-mo-_15-09-2017.pdf. (Julio, 2018).
- Solano, A. (2005). Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Doctora en Química no publicado). Universidad de Murcia, Murcia, España.
- Universidad de Concepción. (2007). Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos.

 Recuperado de:

 http://www.cofes.org.ar/descargas/relas/4_jornada/Protocolos_suelos%20y_lodos_Sad
 zawka.pdf. (Noviembre, 2017).
- USEPA United States Environmental Protection Agency. (1992). Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure. Recuperado de: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf. (Noviembre, 2017).
- USEPA United States Environmental Protection Agency. (2014). Chapter three Inorganic analytes. Recuperado de: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/chap3_1.pdf. (Noviembre, 2017).
- USGS United States Geological Survey. (2005). National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Preparation for Water Sampling. Recuperado de: https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter1/Ch1_contents.html. (Noviembre, 2017).
- USGS United States Geological Survey. (2006). National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Collection of Water Sampling. Recuperado de:

https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter4/html/Ch4_contents.html. (Noviembre, 2017).

USGS – United States Geological Survey. (2009). National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data: Processing of Water Samples. Recuperado de: https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/chapter5/html/Ch5_contents.html. (Noviembre, 2017).

ANEXO 1. Certificado de acreditación por el SAE del laboratorio GRUENTEC



SERVICIO DE ACREDITACI N ECUATORIANO - SAE

ALCANCE DE ACREDITACI N

Laboratorio GRUENTEC Cía. Ltda.

San Juan de Cumbaya, E loy Alfaro \$7-157 y Belisario Quevedo. Cumbaya • Teléfono: 6014371 • E-mail: <u>info@gruentec.com</u> Quito - Ecuador S ector Ensayos

Certificado de Acreditaci n Nº: OAE LE 2C 05-008

Actualizaci n N°: 18

Resoluci n Nº: SAE-ACR-0174-2017

Vigencia a partir de: 2017-09-15 Acreditaci n Inicial: 2005-12-20

Responsable(s) T cnico(s): Lic. Margarita Jacqueline Garzón Ponce

Está acreditado por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE) de acuerdo con los requerimientos establecidos en la Norma NTE INEN ISO/IEC 17025:2006 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración", los Criterios Generales de Acreditación para laboratorios de ensayo y calibración (CR GA01), Guías y Políticas del SAE en su edición vigente, para las siguientes actividades:

CATEGOR A: 0 Ensayos en el laboratorio permanente CAMPO DE ENSAYO: Análisis fisico-químico en aguas

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, T CNICA Y RANGOS	M TODO DE ENSAYO
	pH, Electrometría, (2 a 12) unidades de pH	MM-AG-01 Método de referencia: Standard Methods, Ed. 22, 2012 4500H*
	Conductividad, Electrometria, (1 a 112 000) μS/cm	MM-AG-02 Método de referencia: U.S.EPA SW 846 9050A, 1996 Standard Methods 2510 Ed. 22, 2012
	Sólidos suspendidos totales, Gravimetría, (5 a 100 000) mg/l	MM-AG-05 Método de referencia: Standard Methods, Ed. 22. 2012 2540D
	Sólidos disueltos, Cálculo, (0,6 a 67 200) mg/l	MM-AG-47 Método de referencia: Standard Methods, Ed. 22. 2012, 2510A
Aguas de consumo Aguas naturales Aguas residuales Aguas marinas	Sólidos Disueltos Gravimétricos, (15 a 100 000) mg/l	MM-AG-47B Método de referencia: Standard Methods, Ed. 22. 2012, 2510C
	Sustancias tensoactivas aniónicas, Espectrofotometría, (0,02 a 100) mg/l	MM-AG-26 Método de referencia: HACH 8028, 1996

La versión aprobado y más reciente de este documento puede ser revisada en el web www.acreditacion.aab.ec.

F PA01 01 R02

Página 1 de 32

Figura 13. Alcance de acreditación Laboratorio GRUENTEC (Fuente: Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2017)

Servicio de Acreditación E cuatoriano Alcance de Acreditación OAE LE 2C 05-008 Laboratorio GRUENTEC Cia. Ltda.

PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO, T CNICA Y RANGOS	M TODO DE ENSAYO		
	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), Cromatografia de gases,			
	(0,1 a 50) mg/kg			
	Phenantreno,			
Suelos	Fluoranteno,	MM-AG/S-22		
Lodos	Pireno,	Método de referencia:		
Sedimentos	Benzo (a) antraceno,	U.S. EPA, 8270, 2006		
Resinas	Criseno,	G.G. El A, 0270. 2000		
	Benzo (b) fluoranteno,			
	Benzo (k) fluoranteno,			
	Benzo (a) pireno,			
	Indeno (1,2,3-cd) pireno,			
	Dibenzo (ah) antraceno,			
	Benzo (ghi) perileno,			
	Aceites y Grasas, Gravimetria,	MM-AG/S-32		
		Método de referencia:		
	(50 a 100 000) mg/kg	EPA 1664 A y 3550 B, 1996		
	Metales, Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectrometría de Masas (ICP- MS)			
	Plata (0,2 a 10 000) µg/g			
	Aluminio (100 a 100 000) μg/g			
Suelos	Arsénico (0,1 a 10 000) µg/g			
Lodos	Azufre (500 a 200 000) µg/g	MM-AG/S-39		
Sedimentos	Boro (20 a 10 000) µg/g	Método de referencia:		
	Bario (0,1 a 10 000) µg/g	EPA 6020 B, Ed. 3º, 2007		
	Calcio (500 a 500 000) µg/g Cadmio (0,1 a 10 000) µg/g			
	Section 1/2 Section (1/4) Section (1/4)			
	Cobalto (0,1 a 10 000) µg/g			
	Cromo (0,2 a 10 000) µg/g			
	Cobre (0,2 a 10 000) µg/g			
	Hierro (500 a 500 000) µg/g			
	Mercurio (0,1 a 10 000) μg/g			

La versión aprobado y más reciente de este documento puede ser revisada en la página web <u>www.acrestitacion.aah.ec</u>

F PA 01 01 R02

Página 18 de 32

Figura 14. Parámetros acreditados en suelos (GRUENTEC): Bario, cadmio y cromo (Fuente: Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2017)

Servicio de Acreditación Ecuatoriano Alcance de Acreditación OAE LE 2C 05-008 Laboratorio GRUENTEC Cia. Ltda. PRODUCTO O MATERIAL ENSAYO, T CNICA Y RANGOS M TODO DE ENSAYO A ENSAYAR Potasio (100 a 200 000) μg/g Magnesio (100 a 200 000) μg/g Manganeso (0,1 a 10 000) μg/g Molibdeno (0,2 a 10 000) μg/g Sodio (100 a 200 000) µg/g Niquel (1,0 a 10 000) µg/g PRODUCTO O MATERIAL A ENS YAR ENSAYO, T CNICAY RANGOS M TODO DE ENSAYO Metales, Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectrometria de Masas (ICP-MS), Plomo (0,1 a 10 000) µg/g Antimonio (0,2 a 10 000) µg/l Selenio (1,0 a 1 000) µg/g Estroncio (0,1 a 10 000) μg/g Talio (0,1 a 10 000) µg/g Uranio (0,1 a 10 000) µg/g Vanadio (0,1 a 10 000) μg/g Zinc (0,2 a 10 000) µg/g Berilio (0,1 a 10 000) ug/g Cesio (0,5 a 10 000) ug/g Suelos MM-AG/S-39 Disprosio (0,5 a 10 000) ug/g Sedimentos Método de referencia: Erbio (0,5 a 10 000) ug/g Sólidos EPA 6020A. 2007 Europio (0,5 a 10 000) ug/g Gadolinio (0,5 a 10 000) ug/g Germanio (0,5 a 10 000) ug/g Hafnio (0,5 a 10 000) ug/g Litio (0,5 a 10 000) ug/g Lutenio (0,5 a 10 000) ug/g Fósforo (0,001 a 1) % Praseodimio, Pr (0,5 a 10000) ug/g Rubidio (0,5 a 10 000) ug/g Samario (0,5 a 10 000) ug/g Tantalio (0,5 a 10 000) ug/g Teluro (0,5 a 10 000) ug/g Tulio (0,5 a 10 000) ug/g versión aprobada y máx reciente de este documento puede ser revisada en la página web ww F PA 01 01 R02 Página 19 de 32

Figura 15. Parámetros acreditados en suelos (GRUENTEC): Plomo, vanadio y zinc (Fuente: Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2017)

ANEXO 2. Concentraciones de los metales pesados provenientes de GRUENTEC

A continuación, se detallan en las siguientes tablas las concentraciones de los metales pesados de la presente investigación provenientes de los reportes entregados por GRUENTEC:

Tabla 6. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el cadmio

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	0,87
	P1	24	0,49
		96	0,53
		0	0,96
	P2	24	0,38
		96	0,38
0.1	P3 P4	0	1,22
Cadmio		24	0,40
C		96	0,33
		0	1,26
		24	0,92
		96	0,88
		0	1,34
		24	1,01
		96	1,07

Tabla 7. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el plomo

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	14,39
	P1	24	14,07
		96	15,38
		0	14,58
	P2	24	12,92
		96	10,93
Q	P3	0	35,85
Plomo		24	35,77
Ъ		96	29,68
		0	26,70
		24	27,88
		96	23,56
		0	28,77
	P5	24	33,36
		96	27,95

Tabla 8. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el vanadio

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	0,96
	P1	24	0,61
		96	0,63
		0	1,03
	P2	24	0,61
		96	0,53
.0	P3	0	0,96
Vanadio		24	0,65
Va		96	0,60
		0	1,00
		24	0,84
		96	0,79
	P5	0	0,96
		24	0,63
		96	0,64

Tabla 9. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el bario

METAL	PUNTO	TIEMPO (h) CONC. (ppm)	
		0	168,02
	P1	24	160,50
		96	174,92
		0	240,51
	P2	24	239,73
		96	207,77
0	P3	0	205,37
Bario		24	203,55
		96	162,44
		0	201,61
		24	220,71
		96	209,11
	P5	0	169,98
		24	177,48
		96	181,38

Tabla 10. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el cromo

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	11,79
	P1	24	11,76
		96	12,09
		0	17,65
	P2	24	17,80
		96	13,76
0	P3	0	16,45
Cromo		24	16,95
ت ت		96	14,13
		0	14,04
		24	14,65
		96	13,01
		0	13,91
	P5	24	14,10
		96	12,73

Tabla 11. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el níquel

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	10,47
	P1	24	7,60
		96	8,41
		0	7,09
	P2	24	8,08
		96	8,10
el	P3	0	6,91
Níquel		24	8,04
Z		96	7,44
		0	14,15
		24	15,62
		96	14,42
		0	13,36
	P5	24	13,76
		96	14,17

Tabla 12. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el estaño

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	0,61
	P1	24	0,60
		96	0,34
		0	0,59
	P2	24	0,61
		96	0,21
0	P3	0	1,84
Estaño		24	1,76
Щ		96	1,21
		0	0,51
		24	0,47
		96	0,17
		0	22,16
	P5	24	22,42
	-	96	20,48

Tabla 13. Concentración versus tiempo de agitación por punto para el zinc

METAL	PUNTO	TIEMPO (h)	CONC. (ppm)
		0	63,92
	P1	24	60,27
		96	64,29
		0	78,74
	P2	24	63,96
		96	55,17
0	P3	0	56,72
Zinc		24	56,35
		96	52,11
		0	189,91
		24	175,12
		96	104,47
	P5	0	103,63
		24	105,72
		96	106,40

ANEXO 3. Ejemplo de cálculo para establecer los coeficientes de transferencia de masa y flujo difusivo

Se tomó como referencia para el cálculo lo mostrado en la Tabla 6, para el punto 1, en el cual la concentración inicial del cadmio fue de 0,87 ppm y la concentración final en el equilibrio se fue de 0,49 ppm, luego de 24 horas de agitación. Con estos datos al aplicar la ecuación [1], se obtiene:

$$X_A = \frac{C_f}{C_o} = \frac{0.49 \ [ppm]}{0.87 \ [ppm]} = 0.5708 = \frac{6}{\pi^2} * \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} * e^{-n^2 * y}$$

Se tomó como número máximo en el sumatorio n=10, con ello se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{0,5708 * \pi^2}{6} = 0,9389 = \sum_{n=1}^{10} \frac{1}{n^2} * e^{-n^2 * y}$$

$$0,9389 = e^{-y} + \frac{e^{-4y}}{4} + \frac{e^{-9y}}{9} + \frac{e^{-16y}}{16} + \frac{e^{-25y}}{25} + \frac{e^{-36y}}{36} + \frac{e^{-49y}}{49} + \frac{e^{-64y}}{64} + \frac{e^{-81y}}{81} + \frac{e^{-100y}}{100}$$

Para resolver esta ecuación, se aplicó el método Newton – Rapshon, en el cual:

$$y_{n+1} = y_n - \frac{f(y_n)}{f'(y_n)}$$
 [3]

Donde $f'(y_n) \neq 0$

Por lo tanto, esto es un método iterativo, y el objetivo es encontrar el valor de "y"; las funciones quedaron de la siguiente manera:

$$f(y_n) = e^{-y} + \frac{e^{-4y}}{4} + \frac{e^{-9y}}{9} + \frac{e^{-16y}}{16} + \frac{e^{-25y}}{25} + \frac{e^{-36y}}{36} + \frac{e^{-49y}}{49} + \dots - 0,9389$$

$$f'^{(y_n)} = -e^{-y} - e^{-4y} - e^{-9y} - e^{-16y} - e^{-25y} - e^{-36y} - e^{-49y} - e^{-64y} - e^{-81y} - e^{-100y}$$

Tomando como referencia un valor inicial de 0,6; en la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para esta iteración:

Tabla 14. Resultados parciales al aplicar el método iterativo para obtener coeficientes de difusividad

Muestra	Conc. Inicial (ppm)	Conc. final (ppm)	Existe TdM?	Tiempo (h)	X _A	K
Cadmio - P1	0,87	0,49	SI	24	0,5708	0,938921
Yn	F (y)	F' (y)	Y_{n+1}			
0,6	-0,36692	-0,64411	0,03034			
0,03034	0,41208	-4,53925	0,12113			
0,12113	0,14971	-2,04641	0,19428			
0,19428	0,02190	-1,51062	0,20878			
0,20878	0,00052	-1,43955	0,20914			
0,20914	0,00000	-1,43786	0,20914			

Para aplicar la ecuación [2] es necesario tener el promedio ponderado del radio de partícula, para lo cual se realizó un cálculo preliminar de dicho radio; para ello, tomando como datos los resultados reportados en la Tabla 4, en el cual en el punto 1 el 55,75% el tamaño de partícula estaba entre 250 y 850 μ m y que el resto (44,25%) era mayor a 850 μ m, el radio promedio ponderado fue:

$$R_{pp} = \frac{D_{pp}}{2} = \frac{\sum Abundancia \ tama\~no_i * Tama\~no_i}{2}$$
 [4]

Donde:

Rpp → Radio promedio ponderado, μm

Dpp → Diámetro promedio ponderado, μm

$$R_{pp} = \frac{D_{pp}}{2} = \frac{(0,5575 * 250 \mu\text{m}) + (0,4425 * 850 \mu\text{m})}{2} = 257,74 \text{ [}\mu\text{m}\text{]} = 0,2577 \text{[}m\text{m}\text{]}$$

Con estos resultados y al aplicar la ecuación [2], fue factible calcular el coeficiente de transferencia de masa de la siguiente manera

$$y = 0.20914 = \frac{\pi^2 * D_A * (24 h)}{(0.2577 mm)^2}$$

$$D_A = 5,87x10^{-5} \left[\frac{mm^2}{h} \right] = 9,78x10^{-9} \left[\frac{cm^2}{min} \right]$$

Finalmente, para la determinación del flujo difusivo, se aplica la primera Ley de Fick:

$$J = -D_A * \frac{\partial c}{\partial x} \tag{5}$$

En donde al cambiar para las condiciones de la difusión de una esfera e integrando la ecuación [5], se obtiene:

$$J = K * D_A * \frac{c_{inicial} - c_{final}}{R}$$
 [6]

Donde:

 $\mathbf{J} \rightarrow \text{Flujo difusivo}, \mu \text{g/mm}^2 * \text{año}$

K → constante de transformación de unidades, 52 560

D_A → Coeficiente de Transferencia de masa, cm²/min

R → Radio promedio ponderado de la partícula, μm

C_f → Concentración del contaminante en el equilibrio, mg/m³

 $C_0 \rightarrow \text{Concentración inicial del contaminante, mg/m}^3$

Como se puede evidenciar, para encontrar el flujo difusivo del contaminante, es necesario tener la concentración no en ppm (mg/kg), sino en mg/m³, razón por la cual es necesario tomar en cuenta la densidad de las muestras; para ello se tomó como referencia los resultados obtenidos por Rueda, 2017; para el ejemplo de cálculo, la densidad real en el punto 1 fue de 2 780 kg/m³, con ello:

$$J = K * D_A * \frac{\left(C_{inicial} - C_{final}\right) * \delta_{real}}{R}$$

$$J = 52 560 * (9,78x10^{-9}) * \frac{(0,87 - 0,49) * (2780)}{257,74} = 2,06x10^{-3} \left[\frac{\mu g}{mm^2 * a\tilde{n}o}\right]$$

Con esto en la siguiente tabla se muestran los resultados para aquello metales donde fue factible determinar el coeficiente de difusividad y el flujo difusivo:

Tabla 15. Resultados de los coeficientes de TdM y flujo difusivo para los 8 metales estudiados en los 5 puntos de muestreo de la Laguna de Limoncocha

METAL	PUNTO	D _A (mm²/h)	D _A (cm ² /min)	Delta C (ppm)	Densidad Real Promedio ¹ (kg/m ³)	Radio Promedio Ponderado (µm)	Delta C (mg/m³)	Flujo Difusivo (µg/mm²*año)
	P1	5,87x10 ⁻⁰⁵	9,78x10 ⁻⁰⁹	0,37	2780	257,74	1034,10	2,06x10 ⁻⁰³
	P2	1,72x10 ⁻⁰⁴	2,86x10 ⁻⁰⁸	0,58	2490	285,73	1456,43	7,67x10 ⁻⁰³
CADMIO	Р3	3,46x10 ⁻⁰⁵	5,76x10 ⁻⁰⁹	0,89	2340	198,43	2087,34	3,18x10 ⁻⁰³
	P4	4,99x10 ⁻⁰⁶	8,31x10 ⁻¹⁰	0,37	2420	227,10	907,37	1,74x10 ⁻⁰⁴
	P5	1,35x10 ⁻⁰⁵	2,25x10 ⁻⁰⁹	0,33	2540	228,83	846,54	4,38x10 ⁻⁰⁴
	P1	NTM	NTM	0,33	2780	257,74	903,67	NTM
	P2	5,38x10 ⁻⁰⁶	8,96x10 ⁻¹⁰	3,65	2490	285,73	9085,71	1,50x10 ⁻⁰³
PLOMO	Р3	1,16x10 ⁻⁰⁶	1,94x10 ⁻¹⁰	6,17	2340	198,43	14426,36	7,40x10 ⁻⁰⁴
	P4	6,54x10 ⁻⁰⁷	1,09x10 ⁻¹⁰	3,14	2420	227,10	7597,58	1,92x10 ⁻⁰⁴
	P5	NTM	NTM	0,82	2540	228,83	2081,20	NTM
	P1	4,11x10 ⁻⁰⁵	6,86x10 ⁻⁰⁹	0,35	2780	257,74	980,11	1,37x10 ⁻⁰³
	P2	2,44x10 ⁻⁰⁵	4,07x10 ⁻⁰⁹	0,50	2490	285,73	1249,39	9,35x10 ⁻⁰⁴
VANADIO	Р3	6,41x10 ⁻⁰⁶	1,07x10 ⁻⁰⁹	0,36	2340	198,43	848,92	2,40x10 ⁻⁰⁴
	P4	2,25x10 ⁻⁰⁶	3,75x10 ⁻¹⁰	0,21	2420	227,10	497,06	4,31x10 ⁻⁰⁵
	P5	2,70x10 ⁻⁰⁵	4,50x10 ⁻⁰⁹	0,33	2540	228,83	828,04	8,56x10 ⁻⁰⁴
	P1	NTM	NTM	7,52	2780	257,74	20905,18	NTM
	P2	1,45x10 ⁻⁰⁶	2,42x10 ⁻¹⁰	32,74	2490	285,73	81522,84	3,62x10 ⁻⁰³
BARIO	Р3	1,76x10 ⁻⁰⁶	2,94x10 ⁻¹⁰	42,93	2340	198,43	100446,24	7,81x10 ⁻⁰³
	P4	NTM	NTM	NTM	2420	227,10	NTM	NTM
	P5	NTM	NTM	NTM	2540	228,83	NTM	NTM
	P1	NTM	NTM	0,03	2780	257,74	93,80	NTM
	P2	4,09x10 ⁻⁰⁶	6,81x10 ⁻¹⁰	3,89	2490	285,73	9682,83	1,21x10 ⁻⁰³
CROMO	Р3	7,58x10 ⁻⁰⁷	1,26x10 ⁻¹⁰	2,32	2340	198,43	5434,70	1,82x10 ⁻⁰⁴
	P4	1,51x10 ⁻⁰⁷	2,51x10 ⁻¹¹	1,04	2420	227,10	2509,93	1,46x10 ⁻⁰⁵
	P5	2,68x10 ⁻⁰⁷	4,47x10 ⁻¹¹	1,18	2540	228,83	2999,97	3,08x10 ⁻⁰⁵

¹ **Fuente:** Rueda, 2017, p.66

² NTM: No existe transferencia de masa detectable

Tabla 15. Resultados de los coeficientes de TdM y flujo difusivo para los 8 metales estudiados en los 5 puntos de muestreo de la Laguna de Limoncocha (continuación...)

METAL	PUNTO	D _A (mm ² /h)	D _A (cm²/min)	Delta C (ppm)	Densidad Real Promedio ¹ (kg/m ³)	Radio Promedio Ponderado (µm)	Delta C (mg/m³)	Flujo Difusivo (µg/mm²*año)
NÍQUEL	P1	2,14x10 ⁻⁰⁵	3,57x10 ⁻⁰⁹	2,87	2780	257,74	7990,29	5,81x10 ⁻⁰³
	P2	NTM	NTM	NTM	2490	285,73	NTM	NTM
	Р3	NTM	NTM	NTM	2340	198,43	NTM	NTM
	P4	NTM	NTM	NTM	2420	227,10	NTM	NTM
	P5	NTM	NTM	NTM	2540	228,83	NTM	NTM
ESTAÑO	P1	1,54x10 ⁻⁰⁵	2,57x10 ⁻⁰⁹	0,27	2780	257,74	744,18	3,90x10 ⁻⁰⁴
	P2	5,04x10 ⁻⁰⁵	8,41x10 ⁻⁰⁹	0,38	2490	285,73	943,23	1,46x10 ⁻⁰³
	Р3	5,21x10 ⁻⁰⁶	8,68x10 ⁻¹⁰	0,63	2340	198,43	1476,44	3,40x10 ⁻⁰⁴
	P4	3,36x10 ⁻⁰⁵	$5,60 \times 10^{-09}$	0,34	2420	227,10	816,26	$1,06x10^{-03}$
	P5	1,73x10 ⁻⁰⁷	2,89x10 ⁻¹¹	1,68	2540	228,83	4268,04	2,83x10 ⁻⁰⁵
ZINC	P1	NTM	NTM	3,65	2780	257,74	10150,86	NTM
	P2	7,95x10 ⁻⁰⁶	1,33x10 ⁻⁰⁹	23,57	2490	285,73	58682,83	1,43x10 ⁻⁰²
	Р3	1,73x10 ⁻⁰⁷	2,89x10 ⁻¹¹	4,61	2340	198,43	10795,00	8,25x10 ⁻⁰⁵
	P4	1,27x10 ⁻⁰⁵	2,12x10 ⁻⁰⁹	85,44	2420	227,10	206759,02	1,01x10 ⁻⁰¹
	P5	NTM	NTM	NTM	2540	228,83	NTM	NTM

¹ **Fuente:** Rueda, 2017, p.66

² NTM: No existe transferencia de masa detectable

ANEXO 4. Resumen Fotográfico



Figura 16. Toma de muestras en la Laguna de Limoncocha



Figura 17. Recolección y etiquetado de muestras



Figura 18. Muestreo en uno de los puntos de la laguna de Limoncocha



Figura 19. Muestras húmedas previo al secado mediante el método USEPA, 2014



Figura 20. Secado de las muestras a una temperatura menor a 80°C en una estufa del Laboratorio de Análisis Instrumental de la EPN



Figura 21. Muestras secas durante 48 horas a menos de 80°C



Figura 22. Molino de martillos del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la EPN para la molienda de las muestras



Figura 23. Juego de mallas y agitador del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la EPN para la caracterización de la granulometría de las muestras



Figura 24. Cuarteo para la toma de muestra para la lixiviación



Figura 25. Pesaje de las muestras a lixiviar (aprox. 20 g) en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la EPN



Figura 26. Colocación de 100 mL de agua ultrapura en los recipientes que contenían los sedimentos

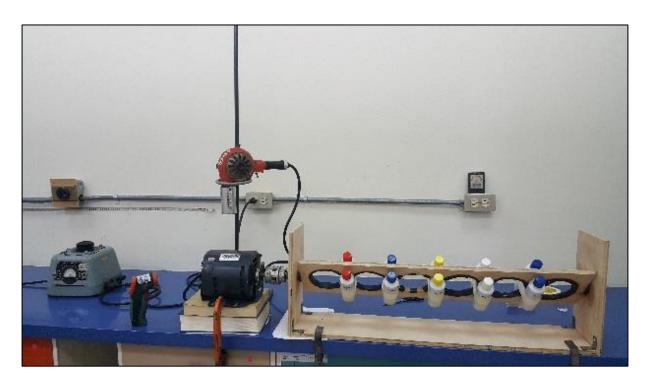


Figura 27. Sistema de Lixiviación montado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la EPN



Figura 28. Filtrado de muestras luego de la agitación a 30 RPM durante 96 horas



Figura 29. Secado de las muestras agitadas a 30 RPM durante 96 h a una temperatura menor a 80°C en una estufa del Laboratorio de Análisis Instrumental de la EPN



Figura 30. Lixiviado obtenido de la filtración para futuros ensayos



Figura 31. Sedimentos secos obtenido de la filtración para enviar a un laboratorio acreditado y analizar los metales pesados