LIXIVIACIÓN DE METALES PESADOS DE LOS SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE LIMONCOCHA EN AGUA ULTRAPURA PARA DETERMINAR SU MOVILIDAD CON FINES DE CONSERVACIÓN.

Director de Tesis: Katty Coral
Alumna: Eliana Vásquez

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El ensayo de lixiviación se realizó para conocer si existe movilidad de metales prevenientes de los sedimentos de la laguna.

El análisis se realizó en agua ultrapura para simular las condiciones de la laguna.

Una vez confirmado que existe movilidad en agua ultrapura, es posible considerar que lo mismo ocurre directamente en la laguna, afectando a la calidad del agua y ecosistema

INTRODUCCIÓN

Los metales poseen características de biodisponibilidad y toxicidad, por lo que se acumulan en los seres vivos.

Poseen facilidad para su movilidad debido a que se pueden encontrar a largas distancias del sitio de contaminación.

La UISEK cuenta con estudios de línea base en donde se han analizado metales pesados en agua, suelo y sedimentos.

OBJETIVOS – HIPÓTESIS

OBJETIVOS

Objetivo General

- Determinar la movilidad de metales pesados de los sedimentos de la laguna de Limoncocha a través de ensayos de lixiviación y análisis químicos, con fines de conservación.

Objetivos Específicos

- Desarrollar el ensayo de lixiviación y tiempo de agitación adecuado para establecer la movilidad de metales pesados desde los sedimentos hacia agua ultrapura, utilizando el método EPA 1311.

OBJETIVOS - HIPÓTESIS

Objetivos Específicos

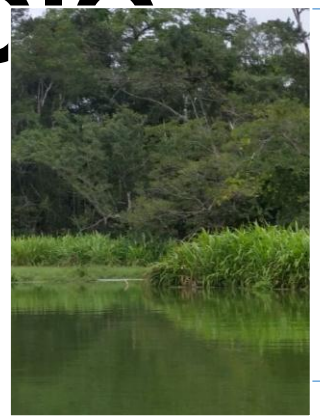
- Determinar las concentraciones de los metales pesados desde los sedimentos hacia agua ultrapura en diferentes tiempos de agitación y en 5 puntos de la laguna de Limoncocha para la obtención de datos de concentración vs tiempo.

Hipótesis

- Existe movilidad de metales pesados de los sedimentos de la laguna de Limoncocha hacia agua ultrapura y la misma se mantiene o incrementa en función de un determinado tiempo de agitación: 0,01 a 24 horas y de 24 a 96 horas).

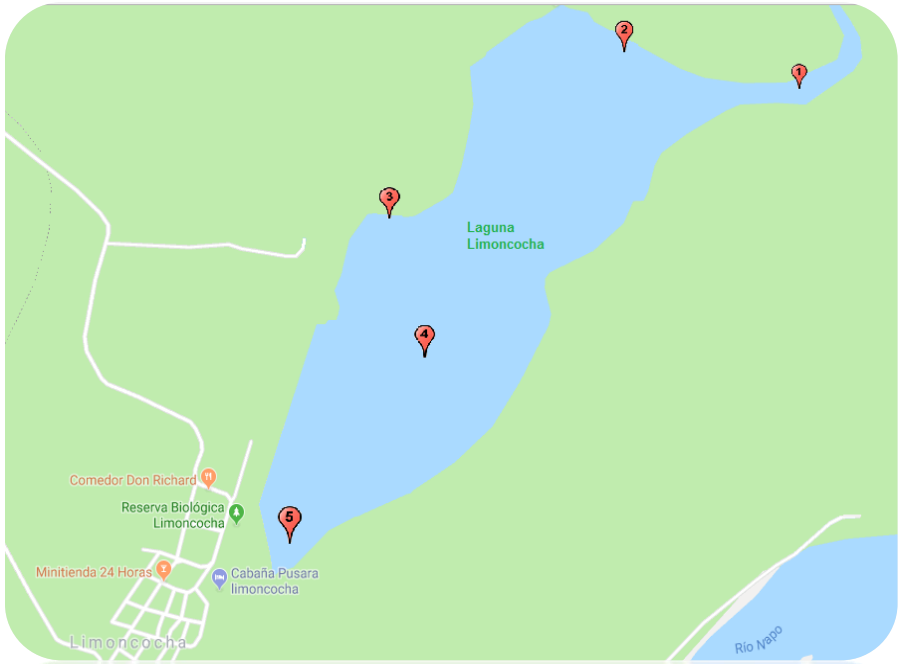
MATERIALES Y MÉTODOS

ZONA DE ESTUDIO



La Reserva Biológica Limoncocha se encuentra ubicada en un área de 4163 hectáreas en la provincia de Sucumbíos, cantón Shushufindi. La conforman la laguna de Capucuy y la laguna Negra o Yanacocha.

Figura 1. Localización del área de estudio con los puntos de muestreo de aguas, suelos y sedimentos



(Fuente: Google mapas Elaboración: Cabrera, 2018)

Tabla 1. Puntos de muestreo

		Coordenadas UTM		
Punto	Nombre	X (m)	Y (m)	h (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.

Fuente: Cabrera, 2018

METODOLOGÍA DE CAMPO

Fuente: Cabrera, 2018

Se realizó la toma de muestras en los 5 puntos establecidos en estudios anteriores

Fuente: Cabrera, 2018

Muestreo de sedimentos para obtener una porción significativa del área de estudio y suficiente para el análisis realizado de acuerdo al (Standar Methods 2012)

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Secado

Fuente: Cabrera, 2018

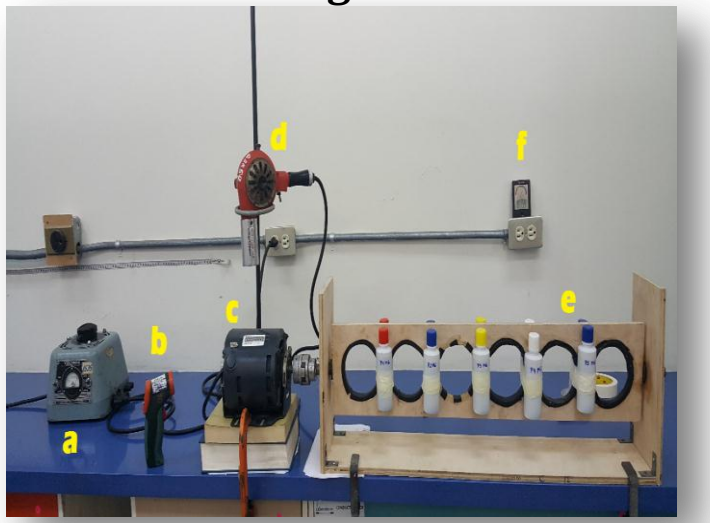
Secado de la muestras de a según la norma USEPA (2014)).

Granulometría

Fuente: Cabrera, 2018

Granulometría de las muestras), metodología: Aragón (2013, pp. 42-45).

Agitación



Fuente: Cabrera, 2018

Esquema del sistema de agitación según la metodología USEP 1311

La agitación de las muestras se realizó en 2 horarios diferentes:

(0,01 a 24 horas y de 24 a 96 horas).

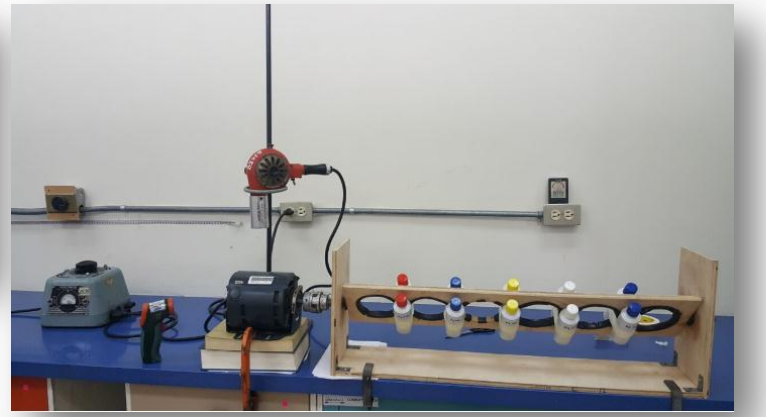
METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Pesado de las muestras

Fuente: Cabrera, 2018

Se pesaron 20 g de muestra tamizada en 100 mL de agua ultrapura

Ensayo de lixiviación



Fuente: Cabrera, 2018

EPA 1311 referida al ensayo TCLP (técnica para determinar analitos orgánicos o inorgánicos, de sólidos, líquidos o desechos

Filtración

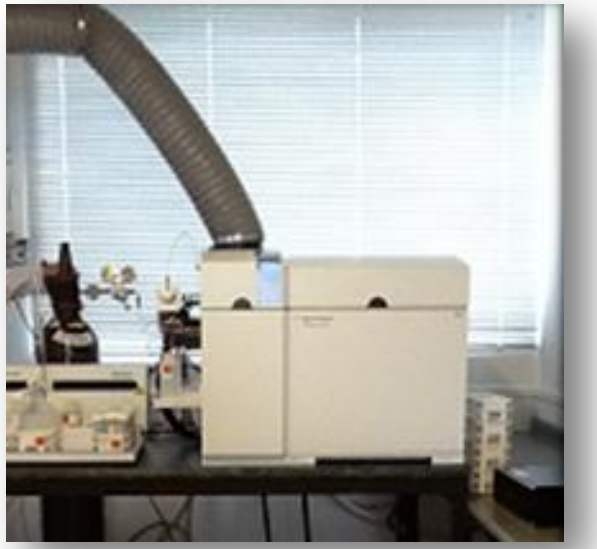
Fuente: Cabrera, 2018

Pasado el tiempo de agitación antes señalado se procedió a filtrar las muestras según norma USEPA (2014); las muestras líquidas (lixiviados) se almacenaron en refrigeración.

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Fuente: Gruentec Cía. Ltda.

Posteriormente en las muestras de lixiviados se realizó la determinación de metales pesados: Cd, Pb, V, Ba, Cr, Ni, Sn y Zn

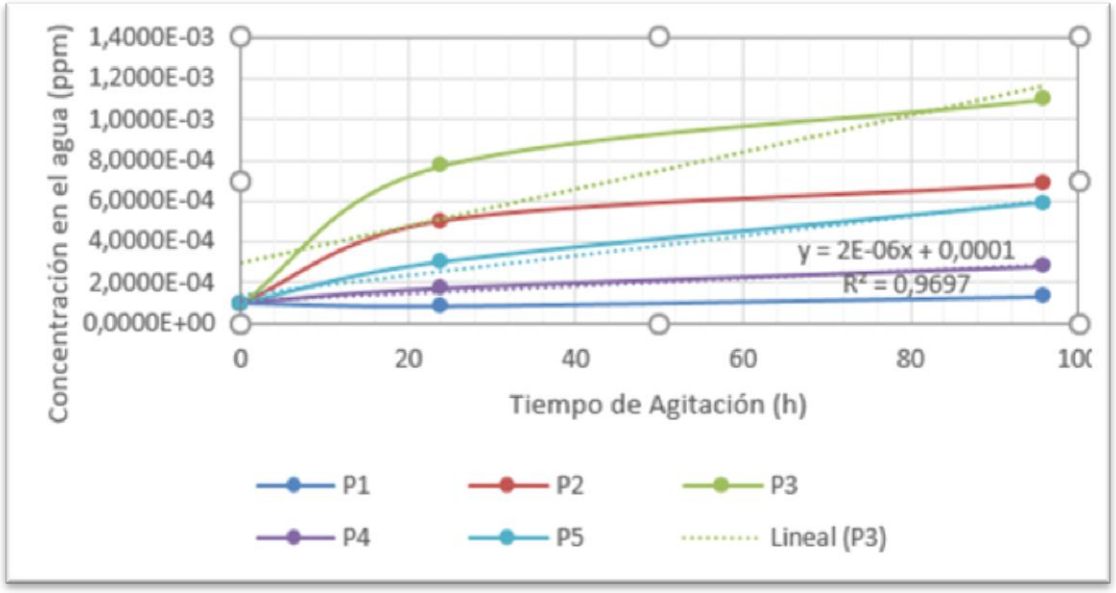


Fuente: Gruentec Cía. Ltda.

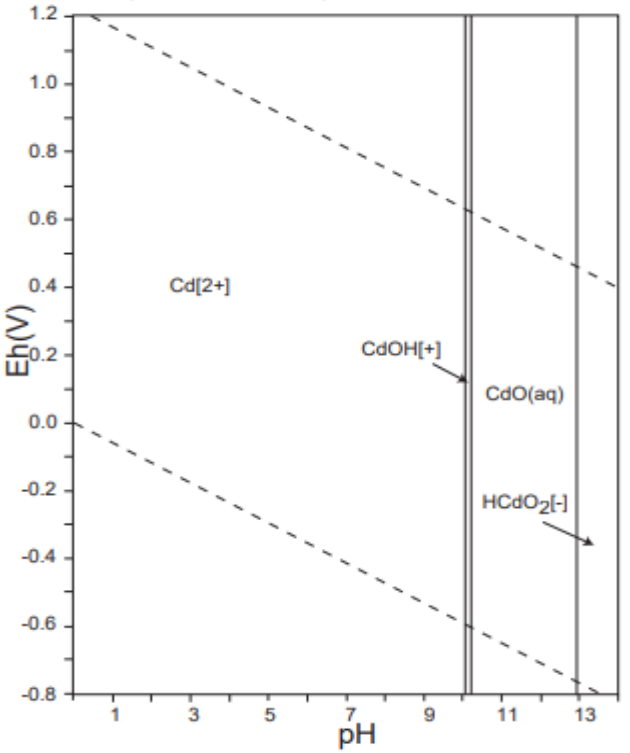
Análisis de metales se realizó en un ICP-MS (Plasma Inductivo Acoplado) y espectrometría de masas y se aplicó el método EPA 6020 B

Una vez realizado el pre-tratamiento la muestra fue inducida al plasma de argón del equipo ICP-MS, que ioniza y atomiza los compuestos metálicos a temperaturas muy altas (~ 8000 K). Los compuestos se detectan y cuantifican por espectrometría de masas. (EPA 6020 B, 2014).

METODOLOGÍA DE ANÁLISIS



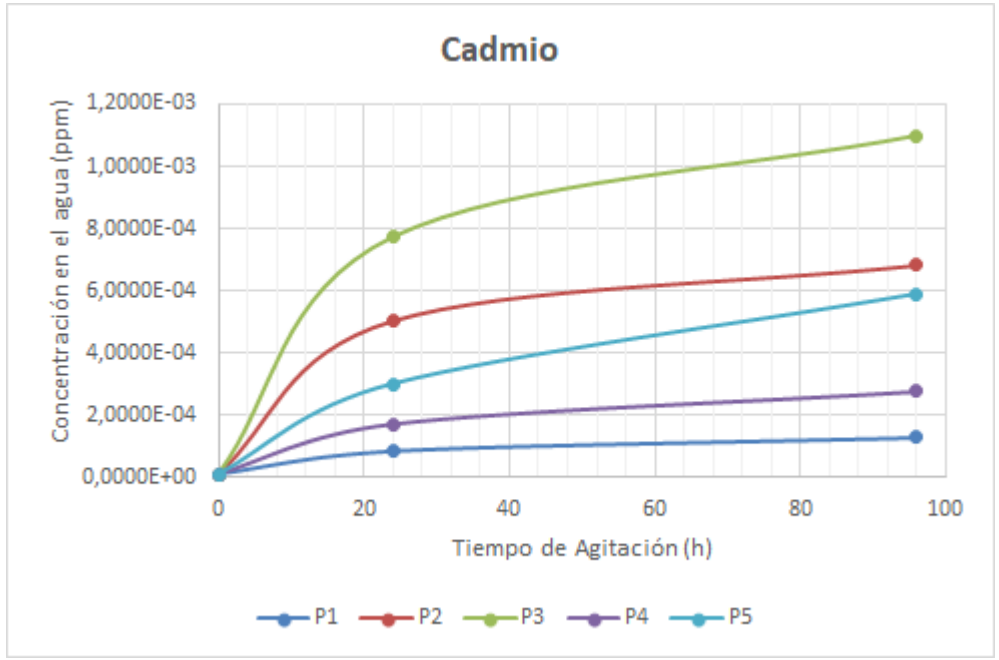
Gráficas para representar los resultados de concentración vs tiempo de agitación.



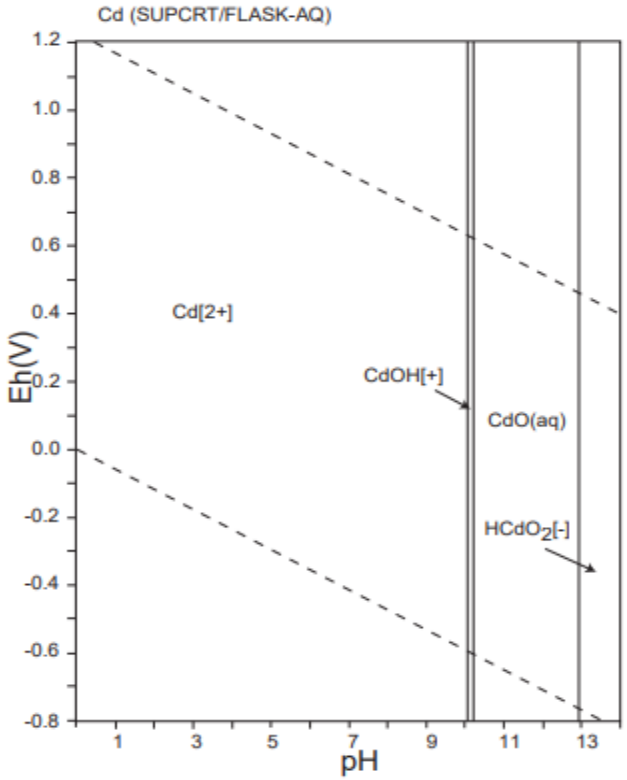
Diagramas de Pourbaix (pH-Eh), basado en ecuaciones y datos de solubilidad del metal y sus especies.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Mayores concentraciones se encuentran en las desembocaduras de los ríos Pishira y Playayacu.

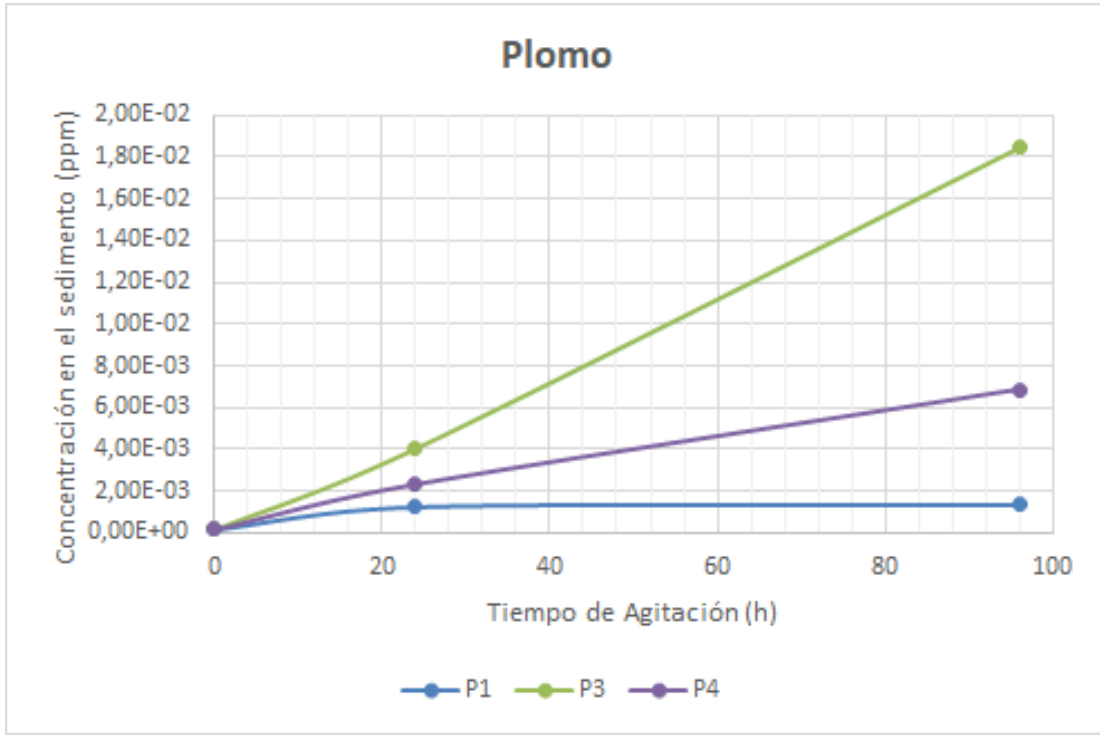


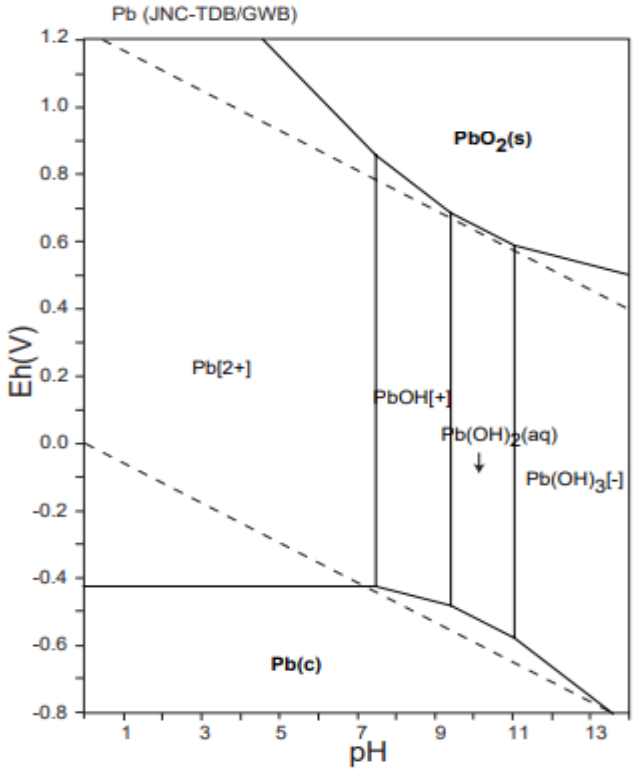
Fuente: Naoto Takeno, 2005

Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Especie predominante es el $Cd^{(2+)}$ y puede ser capaz de llegar a formar $Cd(OH)_2$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





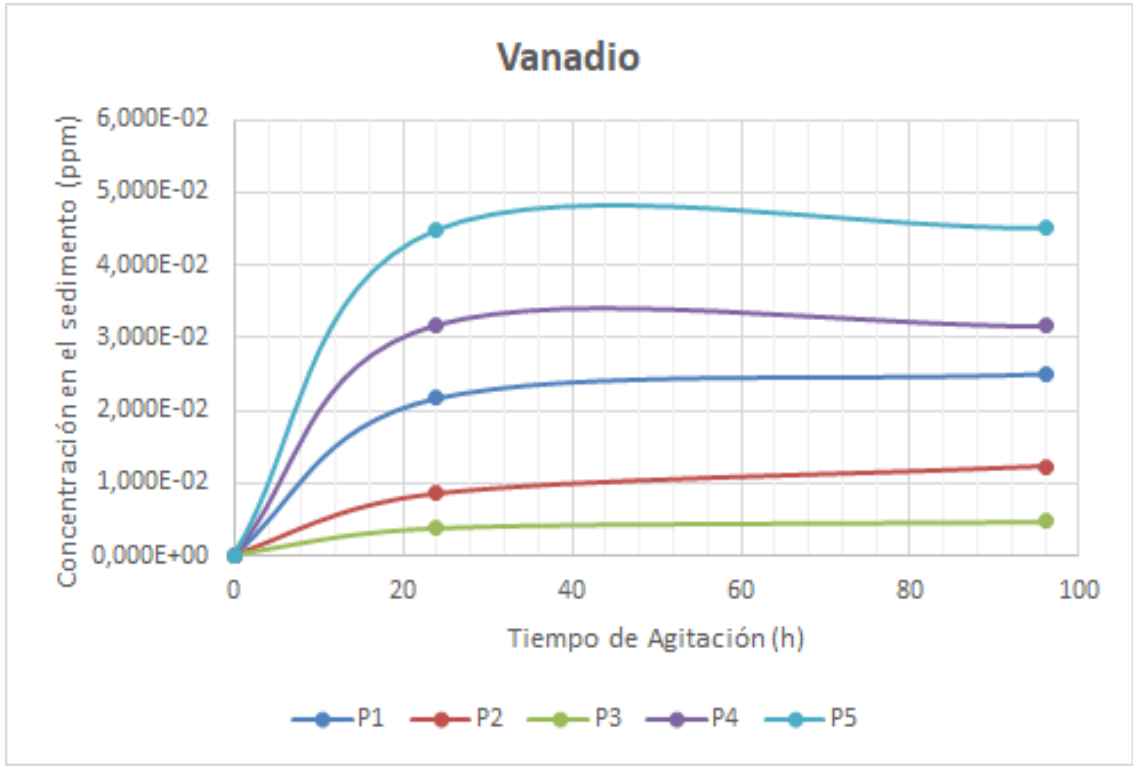
Fuente: Naoto Takeno, 2005

Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

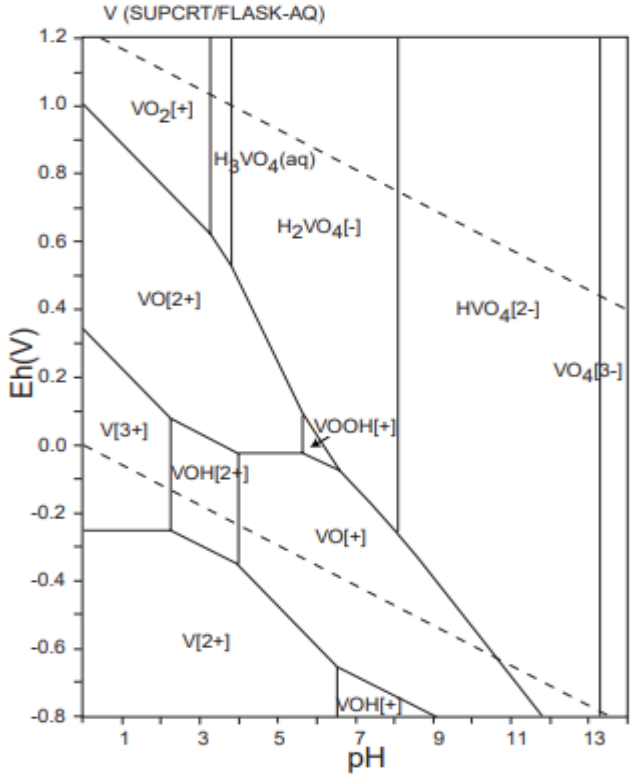
Interferencias en el análisis sin embargo se observa mayor concentración en P3

Especie predominante es el $Pb^{(2+)}$, en caso de que se incremente el pH se forma un complejo que es el $Pb(OH)_2$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Mayor concentración en P5, el resto de puntos se mantiene estable.

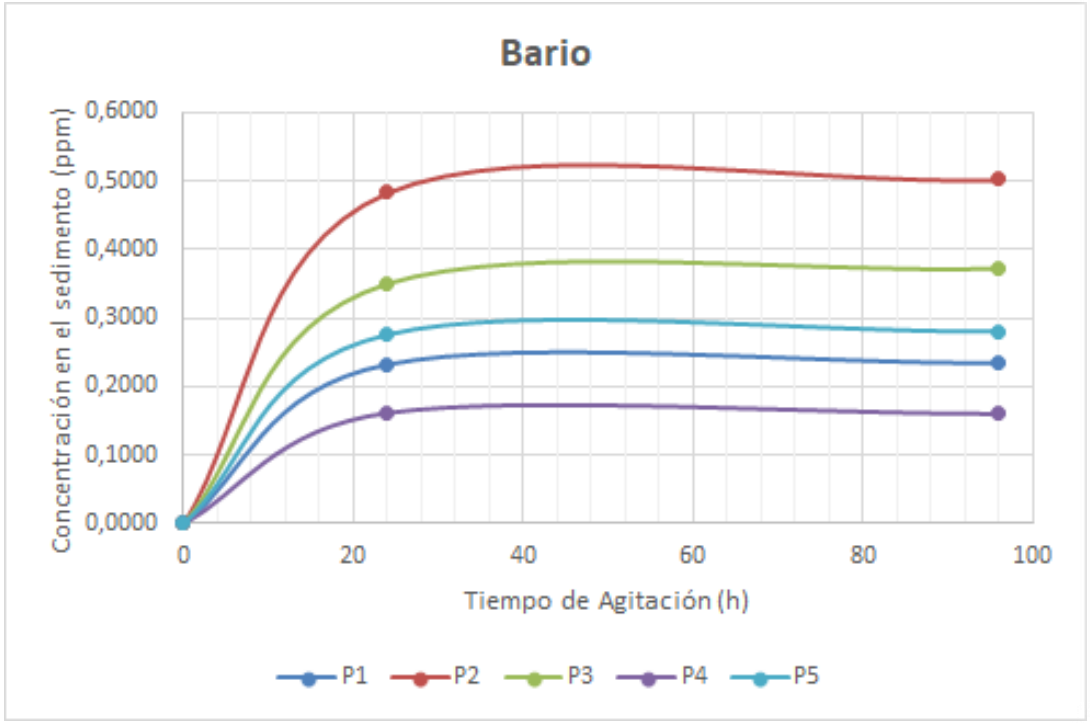


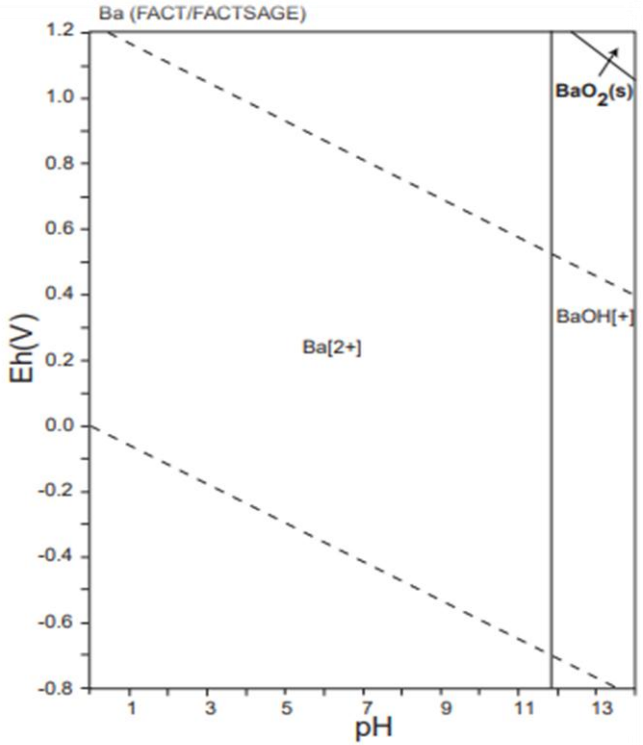
Fuente: Naoto Takeno, 2005

Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

El Vanadio se encuentra en forma de Vanadato monomérico ($H_2VO_4^-$) en condiciones ambientales comunes de pH y Eh

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





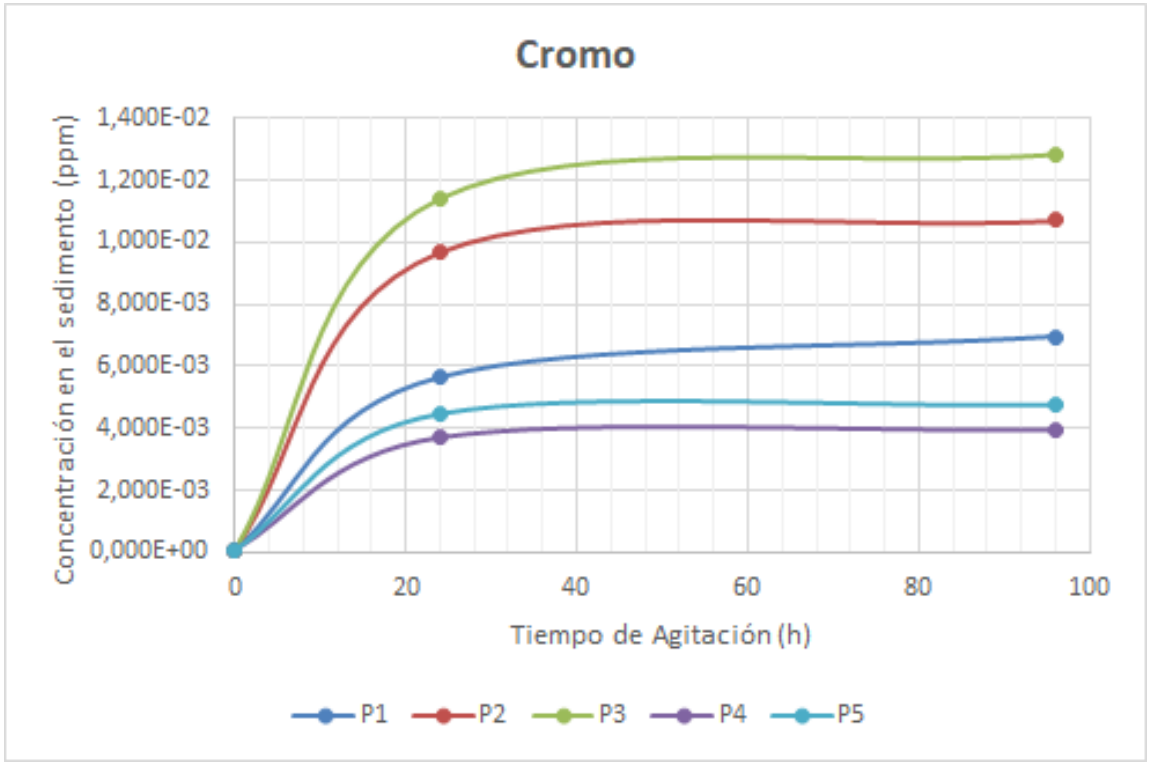
Fuente: Naoto Takeno, 2005

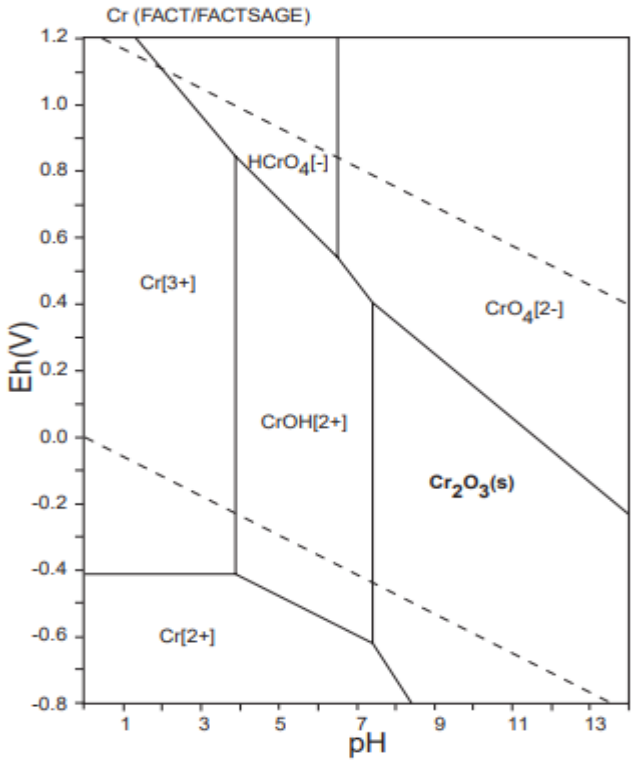
Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Mayores concentraciones se encuentran en las desembocaduras P2 y P3, alcanza estabilidad entre los 2 períodos de agitación.

Se encuentra en forma soluble como $Ba^{(2+)}$. Puede formar complejos $BaSO_4$ $BaCO_3$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





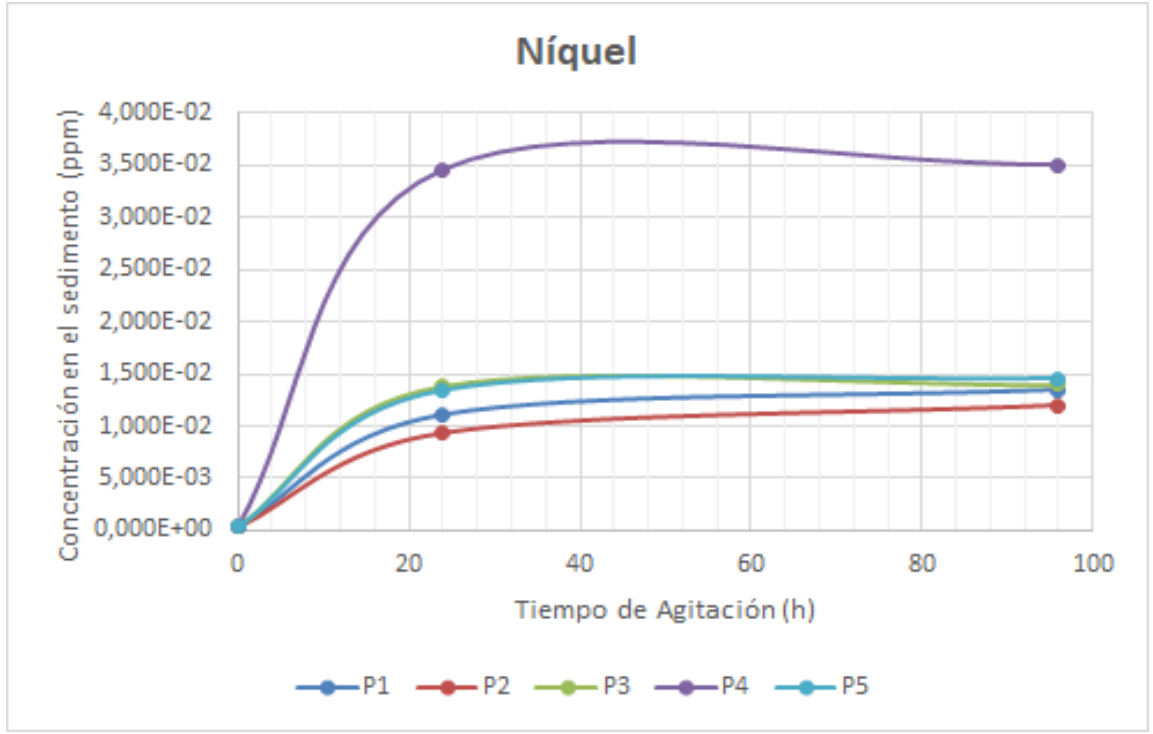
Fuente: Naoto Takeno, 2005

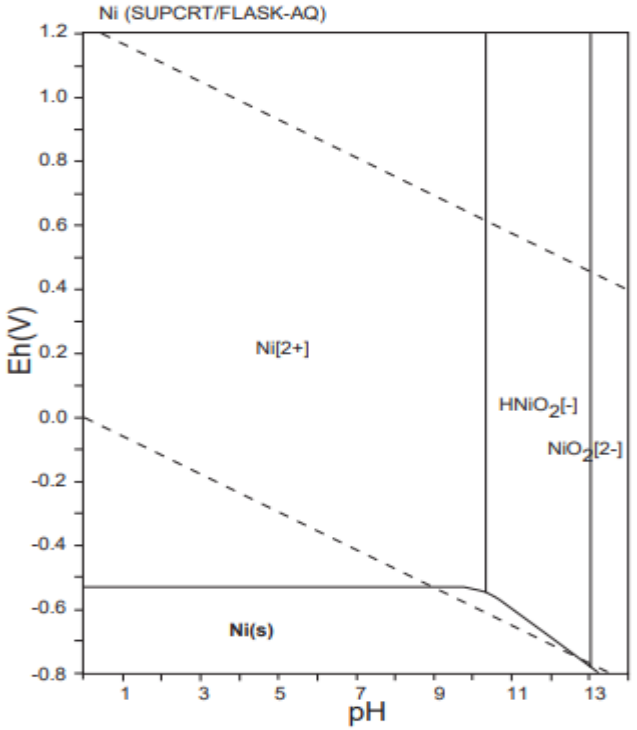
Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Mayores concentraciones se encuentran en las desembocaduras P3 y P2.

Forma soluble estabilizado, en forma de Cr(OH $^{2+}$) Cr^{3+} (precipita en pH 5 a 8)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





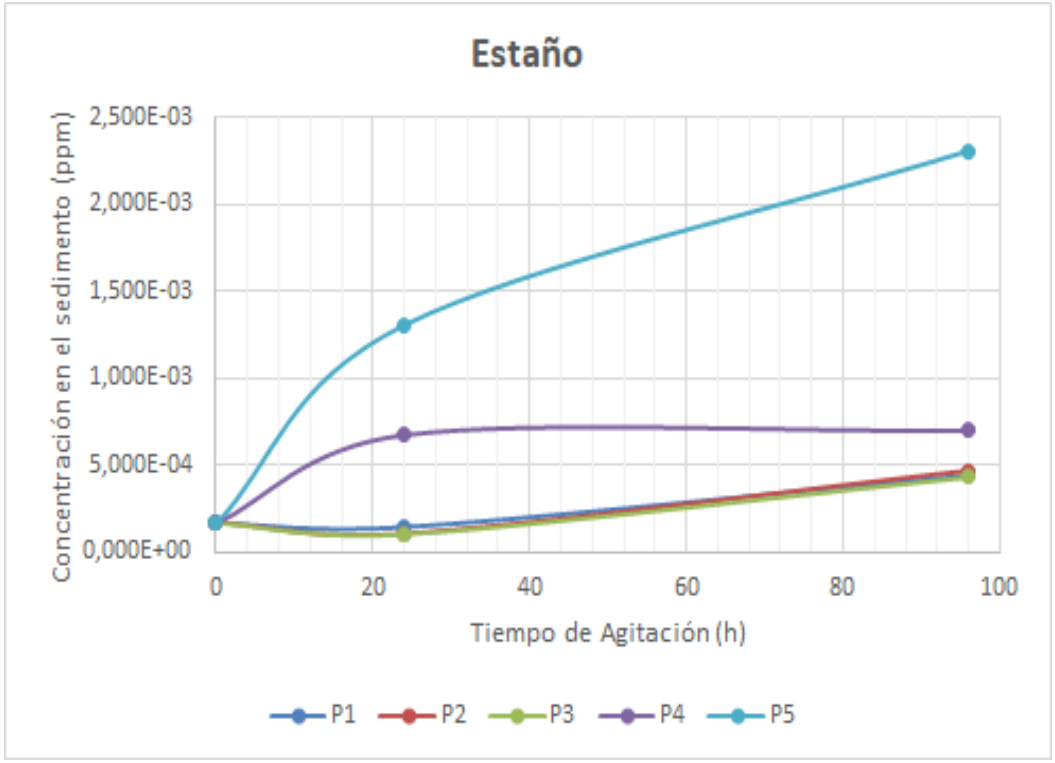
Fuente: Naoto Takeno, 2005

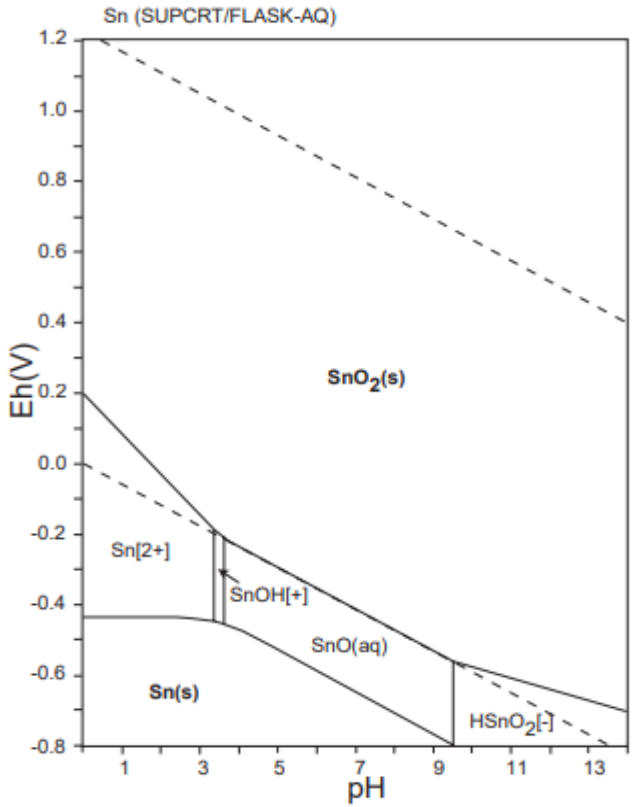
Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Mayor concentración en P_4, mientras que se mantiene estable en el resto de puntos

Se encuentra en forma soluble como $Ni^{(2+)}$, esta disuelto y no forma complejos estables.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





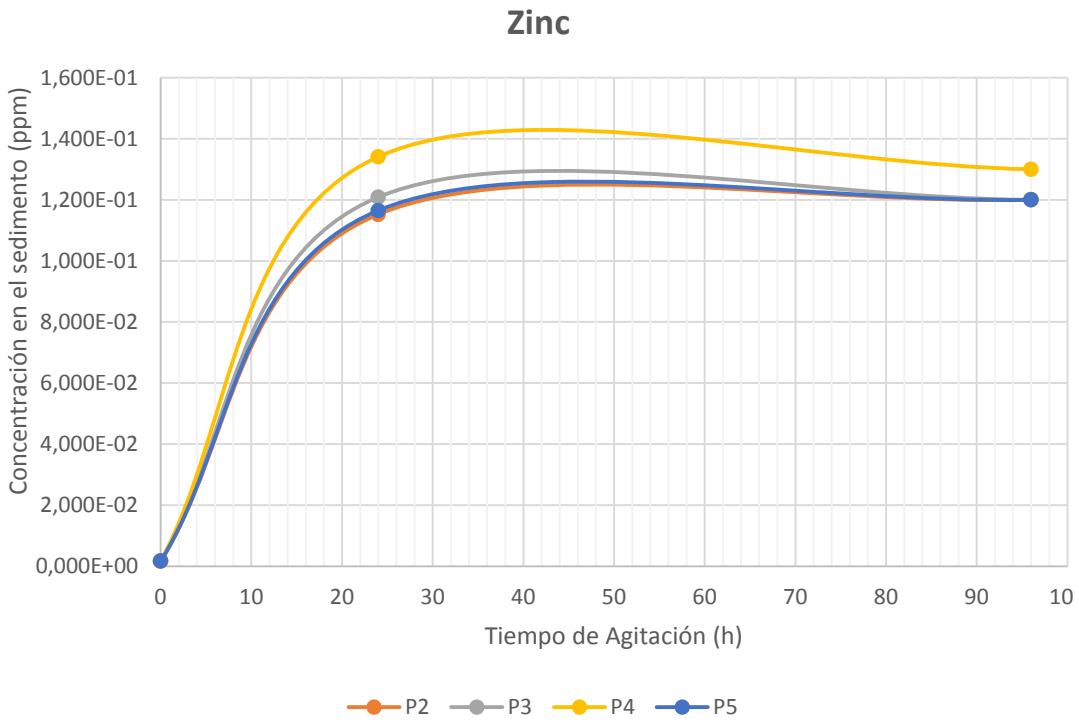
Fuente: Naoto Takeno, 2005

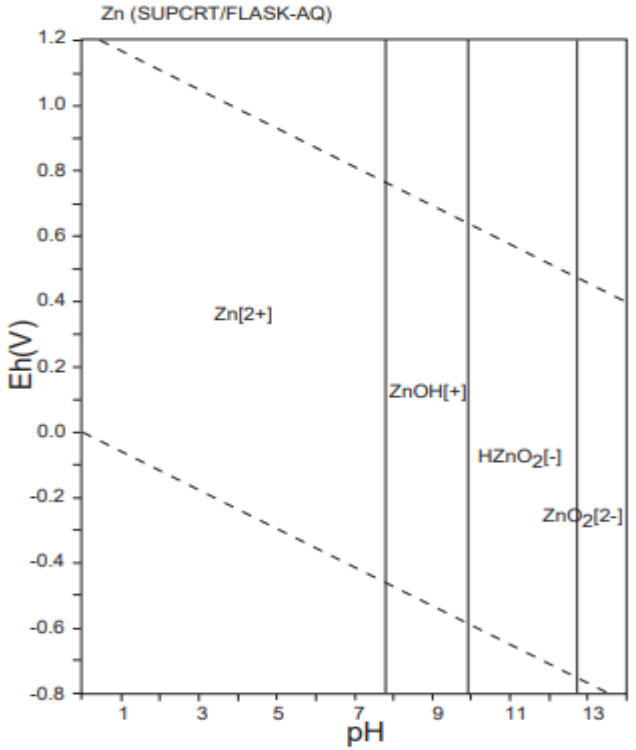
Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Mayor concentración en P_5, en los otros puntos valores iguales, P_4 no se estabiliza,

Se encuentra estable en forma de SnO_2, se combina (Pb, Zn), asociado a presencia de pesticidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN





Fuente: Naoto Takeno, 2005

Punto	Metal	Resultados		Especie	Solubilidad
		pH	Eh		Agua ultrapura
Caño	Cadmio	7,2	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Pishira	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Desembocadura Playayacu	Cadmio	7,6	0,3	Cd[2+]	Soluble
Zona Profunda	Cadmio	7,5	0,2	Cd[2+]	Soluble
Muelle	Cadmio	7,3	0,2	Cd[2+]	Soluble

Interferencias en el momento del análisis (P1), el resto de puntos son casi iguales (sobrepuestos)

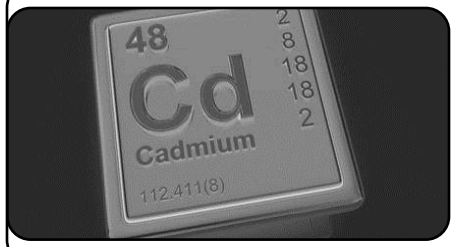
Se encuentra soluble en forma de Zn ($^{2+}$), poco frecuente en ríos, asociados a sedimentos (hidróxidos y carbonatos)

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

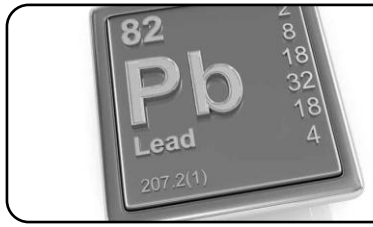
- Se observa que mientras más alta es la concentración en un sedimento mayor es su movilidad en el agua ultrapura.
- El tiempo de agitación no es suficiente para alcanzar el equilibrio (movilidad desde las 24 hasta las 96 horas) no se determina si se ha movilizado o no todo el metal existente.
- Mediante ensayo de lixiviación se determinó que los metales se mueven de una zona de mayor concentración (sedimento) a una zona de menor concentración (agua ultrapura).

CONCLUSIONES



CADMIO

- Mayores concentraciones en los ríos debido al mayor movimiento existente en los ríos, razón por la cual no llega a detenerse ni en las 96 horas.



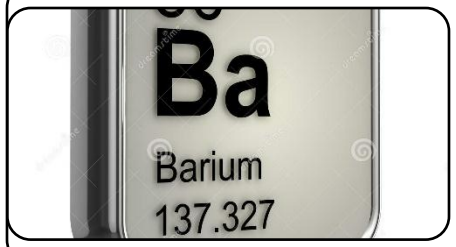
PLOMO

- No fue posible su determinación debido a interferencias en el momento del análisis sin embargo se observa movilidad en la desembocadura del río Playayacu por el aporte hacia la laguna.

VANADIO

- A las 24 horas de agitación las concentraciones de vanadio ya se encuentran en equilibrio, existiendo mayor concentración en el Muelle (P5)
- Esta relacionado a actividades petroleras.

CONCLUSIONES



BARIO

- A las 24 horas de agitación ya se ha alcanzado cierto equilibrio en todos los puntos, siendo mayor en las desembocaduras de los ríos (dinámica), al igual que el anterior también se relaciona con actividades petroleras.

CROMO.

- Concentraciones para Cromo se encuentran en zonas de mayor movimiento como es el caso de la desembocaduras de los ríos (P2 y P3).

NÍQUEL

- La mayor movilidad corresponde a la Zona profunda (P4), existiendo una diferencia significativa respecto a los otros puntos evaluados ya que alcanza movilidad a las 24 horas llegando a la estabilidad a las 96 horas de agitación.

CONCLUSIONES

ESTAÑO

- Para este metal la movilidad es minina en todos los punto a excepción de la que se registra en el Muelle (P5), y se observa que incluso a las 96 horas existe aún movilidad.

ZINC

- No fue posible obtener resultados que nos permitan realizar comparaciones debido a interferencias en el momento del análisis, obteniéndose casi los mimos valores en cada uno de los puntos por lo que no se pudo evaluar en cual de ellos existe mayor movilidad.

CONCLUSIONES

DIAGRAMAS DE POURBAIX

- En cuanto a los diagramas de Pourbaix que relacionan el pH y el Eh, se observa que los metales evaluados se encuentran en su forma soluble (sales o complejos)
- Una alteración en el pH de la laguna podría cambiar el equilibrio del ecosistema, al momento de las mediciones el pH se encontraba en un rango de 7,2 a 7,6.
- Las mayores concentraciones de las sustancias solubles se encuentran disueltas en el agua de la laguna por lo que afectan directamente a flora y fauna.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- Se recomienda, que un trabajo posterior se realice el ensayo por lo menos en dos tiempos más de agitación, uno intermedio entre las 24 horas para determinar la tendencia y la ecuación a la que corresponde la gráfica y uno posterior a las 96 horas para determinar en qué tiempo llega al equilibrio de movilidad.

- Será importante realizar el ensayo en agua de la laguna en lugar de agua ultrapura determinando primero una línea base de concentración inicial.

RECOMENDACIONES

- Al existir uso por parte de la población es necesario realizar controles periódicos a los niveles de pH y Eh que confirmen que se mantiene el equilibrio de laguna y de esta manera contar con alertas en caso de que se alteren las condiciones y tenga lugar a complejos que contaminen el agua de la laguna afectando al ecosistema y al componente humano.

- Es recomendable que se realice un muestreo semestral de agua y sedimentos de la laguna para el seguimiento de la concentración de metales pesados.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

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.

Alcívar M., Mosquera J. (2011). Universidad de Guayaquil Facultad de Ciencias Naturales "Concentración de metales pesados (cr total, pb, cd) en agua superficial y sedimentos en el Estero Salado (Guayaquil).

Álvarez, C. A., Acevedo Barrios, R., & Severiche Sierra, C. (2013). Evaluación analítica para la determinación de aluminio, bario y cromo en aguas, por espectroscopia de absorción atómica con llama óxido nitroso-acetileno. Universidad Tecnológica de Bolívar, 7(8), 19–24.

Cabrera, M (2018). 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.

Cabrera Drouet, J. (2018). Trabajo Fin de Máster Evaluación de la contaminación por metales pesados en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica Limoncocha – Ecuador mediante índices de polución . (Assessment of heavy metals contamination in sediments and soils of Biological Res, 77.

BIBLIOGRAFÍA

De Leon J., (2014). Universidad autónoma de Nuevo león. Corrosión inducida por flujo en un acero API x 65 en una solución acuosa NaCl 3% saturada de $CO_{2.}$

J. J. RODRÍGUEZ-MERCADO, M. A. A.-L. (2006). (Recibido octubre 2003, aceptado diciembre 2004). Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 22(4), 173–189.

Jumbo, D. (2009). “Metales Pesados En Sedimentos Rivereños De Cuencas Hidrográficas Impactadas Por Minería En La Región Sur Del Ecuador.” Retrieved fromhttp://dspace.unl.edu.ec:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/4343/ARELLANO WASHINGTON - JIMENEZ GALO.pdf

Naoto Takeno. (2005). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf.

Ortiz, J. (2012). Estado trófico de la Laguna de Limoncocha en base a los índices de Carlson y Lacat. Universidad Internacional SEK. Quito, Ecuador.

BIBLIOGRAFÍA

Rodríguez-Jorquera, I., P., Siroski, W., Espejo, J., Nimptsch, P., Gusso, R., Brasil, C., Moraga, M., Mora, G., Toor., 2017, Latin American Protected Areas: Protected from Chemical Pollution, Integrated Environmental Assessment and Management, 13 (2), 360 – 370. Sutherland.

Rodríguez, A (2017). Determinación del estado trófico de la laguna de Limoncocha mediante el análisis de perfiles hidroquímicos en el período 2015-2017. Universidad Internacional Sek, Quito, Ecuador.

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_Sadzawka.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).

BIBLIOGRAFÍA

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).

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_Sadzawka.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).

GRACIAS