

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INFORME DE MATERIA INTEGRADORA

" Determinación y cuantificación de compuestos organoclorados
y metales en sedimentos del río Daule, sector Balzar- Santa
Lucía"

Previo a la obtención del título de:

INGENIERO QUÍMICO

Autores

CHRISTIAN ALBERTO MORENO ALVARADO
CHRISTIAN ANDRÉS SALAZAR SALTOS

GUAYAQUIL – ECUADOR

AÑO 2017

RESUMEN

Los compuestos organoclorados son sustancias de alta persistencia reguladas a nivel mundial por los efectos que causan sobre la vida humana y su entorno. Debido a la falta de estudios referentes a la calidad de los sedimentos con respecto a estas sustancias se planteó el presente trabajo; el mismo que se encargó de la determinación y cuantificación de Pesticidas organoclorados y Bifenilos policlorados en los sedimentos provenientes al río Daule por cromatografía de gases DCE. Se analizaron muestras provenientes de la extracción de estos compuestos del sedimento con solvente; lográndose obtener valores de concentración que fueron comparados con la norma canadiense de calidad (CEQG) para sedimentos ya que no existe en el país una norma de este tipo. Finalmente se concluye la existencia de contaminación por sustancias como Heptacloro, Heptacloro epóxido y 4,4'-DDT para pesticidas organoclorados y Aroclor 1242 para bifenilos policlorados. Otro aspecto analizado en las muestras son los metales arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, zinc, mercurio y níquel usando espectrometría de masas con plasma acoplado inductivo, los datos de concentraciones obtenidos se compararon con la misma norma canadiense para sedimentos arrojando resultados que conllevan a concluir la existencia de contaminación.

Palabras claves: persistencia, sedimentos, pesticidas, extracción.

ABSTRACT

Organochlorine compounds are high persistence substances regulated worldwide by the effects they cause on human life and its environment. Due to the lack of studies concerning the quality of the sediments regarding to these substances the present work was proposed; which was aimed at the determination and quantification of these compounds as organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls, in the sediments from the Daule River using a DCE gas chromatograph. The chromatograph analyzed samples from the extraction of these compounds from the sediment with a solvent; the results of concentration values were used to make comparisons with the Canadian Environmental Quality Guidelines (CEQG) for sediments due to lack of Guidelines for sediments in the country, finally when the all concentration values were compared it concludes that there is contamination by substances as Heptachlor, Heptachlor epoxide and 4,4'-DDT for organochlorine pesticides and Aroclor 1242 for polychlorinated biphenyls. Another aspect analyzed in the samples were the metals arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, zinc, mercury and nickel using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, the obtained concentration data were compared with the same Canadian Environmental Quality Guidelines for sediment showing results that lead to the conclusion of the existence of contamination.

Keywords: persistence, sediments, pesticides, extraction.

DEDICATORIA

A Dios.

A mis padres y a mi hermano que han sido mi apoyo en todo momento durante mi etapa de vida universitaria, estando junto a mí desde el inicio hasta el fin de esta etapa estudiantil.

A mis profesores, aquellos que compartieron sus conocimientos y experiencias vividas con el propósito de que sus alumnos sean excelentes profesionales.

A mis amigos y colegas con los cuales he compartido tantas horas de durante estos años y que gracias a ellos también he logrado ser el profesional en el que me he convertido el día de hoy.

Christian Moreno A.

Dedico este trabajo a mi familia y sobre todo a mis padres, ya que siempre he contado con su apoyo incondicional en mis decisiones y me han acompañado a lo largo de la vida guiándome para poder superarme cada día.

A mis profesores, de los cuales he aprendido mucho.

A mis amigos y compañeros por haberme ayudado en todos los momentos difíciles y por haber compartido muchas aventuras dentro de la carrera universitaria.

Christian Salazar S.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por sus bendiciones y cuidarnos hasta este momento.

Agradecimiento a nuestros padres y demás familiares por ser nuestros primeros guías y pilares de nuestra educación, además por su apoyo en todo desde el momento que comenzó el proceso de este proyecto.

Un gran agradecimiento a la Municipalidad del cantón Balzar; por la donación de combustible y por su hospitalidad con nosotros y frente al proyecto; además al Benemérito Cuerpo de Bombero de los cantones Balzar, Palestina y Santa Lucía; por el uso de sus respectivos botes y el cuidado de nuestra integridad física, ya que sin ellos este proyecto no podría haber sido posible.

Agradecimiento a nuestra tutora la Dra. Olga González Sánchez; que supo guiarnos desde el inicio del proyecto con su extensa experiencia, sus recomendaciones y mejoras en la experimentación, también a los miembros del Laboratorio de Espectrometría (LESPEC); Ing. Laila Santana, la Ing. Inés Aguirre; Mgtr. Michel Rendón; Srta. Luz Cisneros que siguieron nuestro proceso de experimentación y nos ayudaron con los inconvenientes e imprevistos surgidos, además de sus recomendaciones provenientes de su experiencia que nos sirvieron para culminar este proyecto.

Al PhD. Luis Domínguez Granda, director del Laboratorio de Aguas; Ing. Andrea Rosado e Ing. Rebeca Parra por su ayuda con el análisis de las muestras de agua y sus sugerencias para los análisis. A los técnicos docentes; Ing. Tyrone Alcívar y Dra. Maribel Jaramillo, por su apoyo con los reactivos y materiales, además de su ayuda con el almacenamiento de nuestras muestras en sus laboratorios.

Por último pero no menos importantes, a las Srtas. Enriqueta García y Laura Corrales, a nuestros compañeros y colegas que fueron aportadores de pequeños pero no desmerecedores apoyos con nuestro proyecto.

Christian Moreno A. - Christian Salazar S.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Dra. Olga González Sánchez Ph.D

Mgtr. Andrea Gavilánez Triviño

Ph.D Luis Domínguez Granda

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido desarrollado en la presente propuesta de la materia integradora corresponde exclusivamente al equipo conformado por:

Christian Alberto Moreno Alvarado

Christian Andrés Salazar Saltos

Y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR
POLITÉCNICA DEL LITORAL”.

Christian Moreno A.

Christian Salazar S.

ACRÓNIMOS O SIGLAS

APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
BPCs	Bifenilos Policlorados
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CEQGs	Canadian Environmental Quality Guidelines
CG	Cromatografía de Gases
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
DCE	Detector de Captura de Electrones
DDD	Diclorodifenildicloroetileno
DDE	Diclorodifenildicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
EBV	Epstein-Barr Virus
EPA	Environmental Protection Agency
GPS	Global Positioning System
HHV	Human Herpesvirus
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
ISO	International Organization for Standardization
PCBs	Polychlorinated Biphenyls

POCs	Pesticidas Organoclorados
POPs	Persistent Organic Pollutant
TULSMA	Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente
UV	Ultravioleta
WEF	Water Environment Federation

SIMBOLOGÍA

Kg	Kilogramo
g	Gramo
mg	Miligramo
µg	Microgramo
L	Litro
mL	Mililitro
µL	Microlitro
m	metro
m²	Metro cuadrado
mm	Milímetro
µm	Micrómetro
min	Minuto
°C	Grado Celsius
mbar	Milibar
M	Molaridad
N	Normalidad
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
% v/v	Porcentaje volumen-volumen

TABLA DE CONTENIDO

<u>AGRADECIMIENTO</u>	<u>I</u>
<u>TRIBUNAL DE GRADUACIÓN</u>	<u>II</u>
<u>ACRÓNIMOS O SIGLAS</u>	<u>IV</u>
<u>SIMBOLOGÍA</u>	<u>VI</u>
<u>TABLA DE CONTENIDO</u>	<u>VII</u>
<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	<u>X</u>
<u>INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>OBJETIVOS</u>	<u>3</u>
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<u>CAPÍTULO 1</u>	<u>4</u>
<u>MARCO TEÓRICO</u>	<u>5</u>
1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COP)	5
1.2 BIFENILOS POLICLORADOS (PCB)	6
1.3 PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (POCs)	8
1.4 RIESGOS A LA SALUD	11
1.5 REGULACIONES AMBIENTALES	12
1.6 METALES	14
1.7 TRABAJOS PREVIOS	16
<u>CAPÍTULO 2</u>	<u>18</u>

METODOLOGÍA	18
2.1 ÁREA DE ESTUDIO	18
2.2 RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	20
2.3 SECADO DE MUESTRAS	22
2.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	22
2.4.1 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	22
2.4.2 BIFENILOS POLICLORADOS	25
2.4.2.1 Extracción solido-liquido	25
2.4.2.2 Limpieza con florisil	26
2.5 ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA	28
2.5.1 BIFENILOS POLICLORADOS	28
2.5.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	29
2.6 METALES	30
2.7 ANÁLISIS A LAS MUESTRAS DE AGUA	30
2.7.1 ALCALINIDAD	30
2.7.2 DUREZA	31
2.7.3 AMONIO - NITRATOS	31
2.7.4 NITRITOS - FOSFATOS	33
CAPÍTULO 3	34
RESULTADOS	34
3.1 BIFENILOS POLICLORADOS	34
3.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	36
3.3 METALES	38
3.4 AGUA	43
4.1 BIFENILOS POLICLORADOS	44
4.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	45
4.3 METALES	45
4.4 AGUA	47
CAPÍTULO 5	49

<u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	<u>49</u>
5.1 CONCLUSIONES	49
5.2 RECOMENDACIONES	49
<u>GLOSARIOS DE TÉRMINOS</u>	<u>53</u>
<u>APÉNDICES O ANEXOS</u>	<u>54</u>
APÉNDICE A: FOTOGRAFÍAS	54
APÉNDICE B: RESULTADOS DE LAS MEDICIONES IN SITU	57
APÉNDICE C: PROCEDIMIENTOS DE LOS KITS PARA MUESTRAS DE AGUA	58
APÉNDICE D: MAPAS CON LOS RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. DESPLAZAMIENTO GLOBAL DE COP	6
FIGURA 1.2. MOLÉCULA DE BIFENILO	7
FIGURA 2.1 MAPA DE LOS PUNTOS DE RECOLECCIÓN DE MUESTRAS	19
FIGURA 2.2. MEDICIÓN IN SITU DE LA MUESTRA DE AGUA	20
FIGURA 2.3 RECOLECCIÓN DE SEDIMENTOS EN EL CENTRO DEL RÍO	21
FIGURA 2.4. DRAGA MANUAL USADA EN LA TOMA DE MUESTRAS	21
FIGURA 2.5. SECADO DE LAS MUESTRAS A TEMPERATURA AMBIENTE	22
FIGURA 2.6. PESAJE DE SEDIMENTO	23
FIGURA 2.7. SISTEMA DE FILTRACIÓN USADO EN LA EXPERIMENTACIÓN	23
FIGURA 2.8. EVAPORADOR ROTATORIO UTILIZADO PARA CONCENTRAR LAS MUESTRAS	24
FIGURA 2.9. ENVASADO DE LA MUESTRA EN VIAL DE 2 ML	24
FIGURA 2.10. AGITACIÓN MECÁNICA DE LA MUESTRA CON EL VORTEX MIXER.	25
FIGURA 2.11. SECADO DEL MATRAZ CON CORRIENTE DE NITRÓGENO	26
FIGURA 2.12. ELABORACIÓN DE COLUMNAS DE FLORISIL	26
FIGURA 2.13. HUMECTACIÓN DE COLUMNAS DE FLORISIL	27
FIGURA 2.14. PASO DE LA MUESTRA POR LA COLUMNA DE FLORISIL	27
FIGURA 2.15. EMPUJE DE LAS ÚLTIMAS GOTAS DE LA COLUMNA DE FLORISIL	28
FIGURA 2.16. ESPECTROFOTÓMETRO UV VISIBLE USADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AMONIO Y NITRATOS	32
FIGURA 2.17. KIT MERCK DE AMONIO	32
FIGURA 2.18. KIT MERCK DE NITRATOS	32
FIGURA 2.19. ESPECTROFOTÓMETRO HACH DR 1900	33
FIGURA 3.1. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN BALZAR	34
FIGURA 3.2. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN PALESTINA	34
FIGURA 3.3. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN SANTA LUCÍA	35
FIGURA 3.4. CONCENTRACIÓN TOTAL DE LOS TIPOS DE AROCLOR	35
FIGURA 3.5. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL AROCLOR 1242 EN TODOS LOS PUNTOS	35
FIGURA 3.6. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL AROCLOR 1254 EN TODOS LOS PUNTOS	36
FIGURA 3.7. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL AROCLOR 1260 EN TODOS LOS PUNTOS	36
FIGURA 3.8. CONCENTRACIONES PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, CANTÓN BALZAR	37
FIGURA 3.9. CONCENTRACIONES PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, CANTÓN PALESTINA	37

FIGURA 3.10. CONCENTRACIONES PESTICIDAS ORGANOCLORADOS, CANTÓN SANTA LUCÍA	37
FIGURA 3.11. CONCENTRACIONES PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EN CADA PUNTO MUESTREADO	38
FIGURA 3.12. CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	38
FIGURA 3.13. CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	39
FIGURA 3.14. CONCENTRACIÓN DE CROMO EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	39
FIGURA 3.15. CONCENTRACIÓN DE COBRE EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	39
FIGURA 3.16. CONCENTRACIÓN DE PLOMO EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	40
FIGURA 3.17. CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	40
FIGURA 3.18. CONCENTRACIÓN DE ZINC EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	40
FIGURA 3.19. CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL EN LOS PUNTOS MUESTREADOS	41
FIGURA 3.20. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN BALZAR	41
FIGURA 3.21. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN PALESTINA	41
FIGURA 3.22. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN SANTA LUCÍA	42
FIGURA 3.22. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS METALES EN EL ANÁLISIS	42
FIGURA 3.23. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS ALCALINIDAD Y DUREZA	43
FIGURA 3.24. RESULTADOS DE LA PRUEBAS QUÍMICAS REALIZADAS AL AGUA	43
FIG. A1. GPS MARCA GARMIN	54
FIG. A2. MULTIPARÁMETROS MARCA THERMO SCIENTIFIC	54
FIG. A3. CELDA DE ESPECTROFOTÓMETRO HACH	55
FIG. A4. MUESTREO DE SEDIMENTOS USANDO UN BOTE	55
FIG. A5. CROMATÓGRAFO DE GASES MARCA THERMO SIENTIFIC	56
FIG. C1. PROCEDIMIENTO DEL KIT MERCK PARA AMONIO	58
FIG. C2. PROCEDIMIENTO DEL KIT MERCK PARA NITRATOS	59
FIG. C3. PROCEDIMIENTO DEL KIT HACH PARA FOSFATOS	60
FIG. C4. PROCEDIMIENTO DEL KIT HACH PARA NITRITOS	61
FIG. D1. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN CALZAR	62
FIG. D2. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN PALESTINA	63
FIG. D3. DISTRIBUCIÓN DE AROCLOR 1242, 1254 Y 1260 – CANTÓN SANTA LUCÍA	64
FIG. D4. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN CALZAR	65
FIG. D5. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN PALESTINA	66
FIG. D6. DISTRIBUCIÓN DE METALES – CANTÓN SANTA LUCÍA	67

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. HOMÓLOGOS DE LOS PCBs _____	7
TABLA 2. DIFERENTES TIPOS DE AROCLOR _____	8
TABLA 3. TIPOS DE PESTICIDAS JUNTO CON SU FUNCIÓN _____	9
TABLA 4. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS CON SUS RESPECTIVAS APLICACIONES _____	10
TABLA 5. NIVELES DE CALIDAD PARA PCBs Y AROCLOR 1254 _____	13
TABLA 6. NIVELES DE CALIDAD PARA PESTICIDAS ORGANOCLORADOS _____	13
TABLA 7. LÍMITES PERMISIBLES DE PCBs Y ORGANOCLORADOS EN AGUA. _____	14
TABLA 8. NIVELES DE CALIDAD PARA METALES. _____	16
TABLA 9. COORDENADAS DE LOS PUNTOS ESCOGIDOS _____	18
TABLA 10. PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN ASOCIADO AL ANÁLISIS _____	38
TABLA 11. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE METALES – CANTÓN SANTA LUCÍA _____	42
TABLA B.1. RESULTADOS DEL PRUEBAS REALIZADAS AL AGUA EN EL MOMENTO DEL MUESTREO	57

INTRODUCCIÓN

El Ecuador es un país agrícola, cuyas prácticas de gran producción realizan descargas de plaguicidas para la eliminación de microorganismos, hongos, insectos y especies herbáceas.

Los agricultores y demás personas involucradas en esta actividad influyen en la contaminación de los entornos ambientales circundantes a las áreas de plantación, por el uso de pesticidas organoclorados, ya que son sustancias con alta persistencia y difícil degradación.

Al igual que los pesticidas organoclorados, existen otros compuestos clorados que son considerados contaminantes ambientales, esto por los efectos sobre los organismos vivos cuando se encuentran en concentraciones elevadas, dichos compuestos son los bifenilos policlorados o PCBs; usados por sus propiedades como aislantes eléctricos en transformadores eléctricos; también su aplicación se extiende hacia la industria plastificante y a la de pinturas. Así también los metales pesados usados ampliamente en la industria en los procesos de manufactura.

En vista de que estos compuestos son considerados contaminantes persistentes por el convenio de Estocolmo y ante la necesidad de conocer el estado del río Daule; el mismo que sirve de fuente económica por actividades como la pesca, el transporte, la extracción de arena y recreación; frente a estos compuestos se planteó en el presente trabajo un modelo de extracción para compuestos organoclorados con solventes; extractos que fueron sometidos a análisis en un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones para lograr su identificación y cuantificar sus concentraciones.

Los valores de concentración resultantes se comparan con valores internacionales de la norma canadiense de calidad de sedimentos, para establecer el posible grado de contaminación.

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Los compuestos orgánicos persistentes, corresponden a sus sustancias de difícil degradación que se acumulan en los tejidos grasos de los organismos vivos. Cada lugar en el mundo se ve involucrado de manera directa o indirecta con estos compuestos, por lo que no se puede excluir o afirmar que alguno puede estar libre de éstos.

El Ecuador tiene en la agricultura un soporte importante que la convierte en un pilar de la economía nacional con una participación promedio en el PIB Nacional entre 8-9% (Monteros Guerrero & Salvador Sarauz, 2015). Dicho crecimiento ha sido posible, entre otros aspectos, a la mejora de sus procesos que incluyen el uso de fertilizantes y pesticidas de composición variada, entre ellos los compuestos organoclorados. Es necesario recalcar que el uso intensivo de estos pesticidas viene desde décadas atrás, muchos de ellos de difícil degradación y que hasta la actualidad todavía se encuentran en las aguas superficiales y sus metabolitos (Santana, 2014).

Entre los pesticidas tenemos al DDT, endosulfán, clordano, aldrín, dieldrín, entre otros ;los cuales después de su aplicación quedan impregnados en las hojas, frutos y tallos de las plantas, inclusive en el suelo, y que por medio del riego o la lluvia son llevados a los sistemas hídricos (afluentes) cercanos a estos cultivos, provocando el ingreso a las fuentes de agua de los compuestos presentes en ellos, interviniendo en la vida marina y contaminando el ecosistema acuático por su persistencia y alta toxicidad.

También existen compuestos organoclorados que debido a sus propiedades son usados en el país en aceites dieléctricos para los transformadores de energía.

Los metales pesados también representan un daño para el ambiente cuando éstos existen en cantidades apreciables que podrían llegar a ser tóxicos y afectar el desarrollo de los organismos vivos.

Los sedimentos son considerados sumideros de compuestos organoclorados y metales, debido a que en ellos se encuentran concentraciones mucho mayores con respecto a la masa de agua.

JUSTIFICACIÓN

Debido a que en la actualidad todavía existen productos con compuestos organoclorados siendo usados en el país, de manera mayoritaria como pesticidas en la agricultura o Bifenilos Policlorados en aceites para transformadores, así como también metales pesados que provienen de las actividades industriales, que llegan a las aguas superficiales y a acumularse en el sedimento.

Ante la falta de estudios sobre la calidad de los sedimentos de los cuerpos hídricos referente a los compuestos organoclorados y metales se plantea el siguiente proyecto, con la finalidad de conocer y cuantificar las sustancias organocloradas y metales presentes y finalmente compararlos con las normas de calidad ambiental extranjeras, en vista de que en el país no existen regulaciones al respecto.

HIPÓTESIS

Existen trazas de compuestos organoclorados y metales presentes en los sedimentos del río Daule.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar el análisis de la vulnerabilidad del río Daule con respecto a compuestos organoclorados y metales, utilizando los sedimentos como muestras para análisis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar los compuestos organoclorados y metales.
- Cuantificar las concentraciones de compuestos organoclorados y metales en el sedimento del río Daule.
- Comparar los resultados de concentraciones obtenidos con límites ambientales internacionales.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES (COP)

Los compuestos orgánicos persistentes (COP) o en inglés Persistent Organic Pollutants POP, son sustancias de naturaleza orgánica elaboradas por el hombre, los cuales debido a sus propiedades son una fuente de amenaza tanto a la salud humana como del medio ambiente, razón por la cual han sido controladas por medio de regulaciones ambientales tanto nacionales como internacionales, por ejemplo el convenio de Estocolmo (Gobierno de España, 2017).

Estos compuestos pueden tratarse de hidrocarburos halogenados o poliaromáticos; incluye pesticidas organoclorados y PCBs; siendo los que poseen átomos de cloro los más estables entre los demás halogenados (Sociedad Mexicana de Toxicología, 1997). Su característica de persistencia se debe a su estabilidad química la misma que los hace resistentes a los varios tipos de degradación química (biológica y fotoquímica) (Ministerio del ambiente, 2012), esto debido a la polaridad del cloro y la estabilidad del enlace que forma con el átomo de carbono (Sociedad Mexicana de Toxicología, 1997).

La bioacumulación es otra característica de los COP; estos se acumulan en los tejidos grasos de los organismos, tanto vegetales como animales, lo que ocasiona el aumento de la concentración de COP en los diferentes niveles de la cadena trófica, siendo el ser humano propenso a recibir grandes concentraciones (Ministerio del ambiente, 2012).

Otra característica de estos compuestos que se debe tomar en cuenta es su desplazamiento a lo largo de grandes distancias, usando el aire,

el agua e inclusive organismos vivos como medio de transporte (Ministerio del ambiente, 2012); esto se debe a la volatilidad de los compuestos en función de la temperatura del medio donde se encuentren; siendo más rápida en climas tropicales que en climas fríos, además, las bajas temperaturas facilitan la condensación de los COP ocasionando su adhesión en el medio lo que a su vez indica mayor probabilidad de encontrar altas concentraciones de estos compuestos en las zonas árticas que en las tropicales. Véase figura 1.1 (Sociedad Mexicana de Toxicología, 1997).

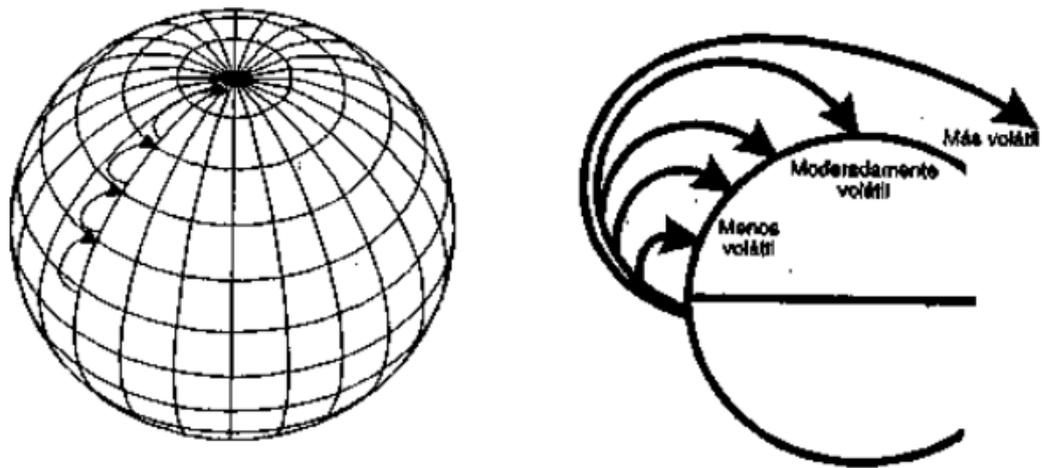


Figura 1.1. Desplazamiento global de COP

Fuente: Lilia A. Albert, 1997.

1.2 BIFENILOS POLICLORADOS (PCB)

Los bifenilos policlorados (BPC o PCB por sus siglas en inglés, Polychlorinated Biphenyls) son compuestos aromáticos sintéticos producidos desde el año 1929 hasta 1979; donde fueron prohibidos debido a una regulación aprobada por la autoridad de Control de Sustancias Tóxicas en el año de 1976, la misma que prohibió y puso fin a la fabricación de BPCs en Estados Unidos; luego de esto se controló su uso y disposición final (Manahan, 2007).

Los BPC poseen estabilidad química, biológica y térmica, altos puntos de ebullición, propiedades aislantes eléctricas y su consistencia varía desde líquidos finos de color claro hasta ceras que van desde el color amarillo hasta el negro; debido a estas

propiedades han tenido amplias aplicaciones en las industrias como: aislantes refrigerantes en equipos eléctricos e hidráulicos; adhesivos y cintas e inclusive como plastificantes en pinturas (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Su composición se basa en átomos de carbono, hidrógeno y cloro que forman una molécula con una base de bifenilo (Figura 1.2) sobre la cual se sustituyen de 1 a 10 de sus átomos de hidrógeno por cloros; formando así 9 homólogos (Tabla 1.) que son subgrupos de teóricamente 209 diferentes compuestos derivados de la estructura del bifenilo, los mismos que reciben el nombre de congéneres (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

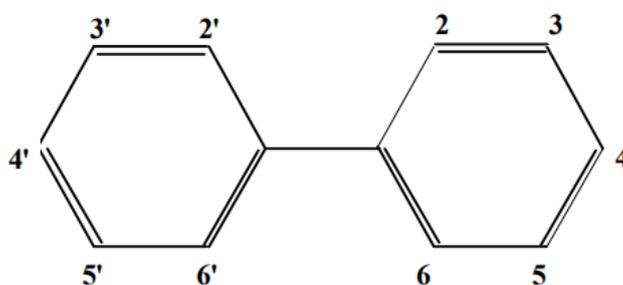


Figura 1.2. Molécula de bifenilo

Fuente: CCME;2009.

Tabla 1. Homólogos de los PCBs

Número CAS	Nomenclatura IUPAC
27323-18-8	Monoclorobifenilo
25512-42-9	Diclorobifenilo
25323-68-6	Triclorobifenilo
26914-33-0	Tetraclorobifenilo
25429-29-2	Pentaclorobifenilo
26601-64-9	Hexaclorobifenilo
28655-71-2	Heptaclorobifenilo
55722-26-4	Octaclorobifenilo
53742-07-7	Nonaclorobifenilo

Fuente: EPA, 2003.

Solamente 130 de todos los 209 congéneres han sido identificados dentro de productos comerciales, esto se debe a que se vendían mezclas de estos congéneres, los más conocidos son los llamados Aroclor; estas mezclas se creaban mediante la adición de cloro en reactores que contenían bifenilo hasta

legar a cierto porcentaje de cloro en peso (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Los diferentes tipos de Aroclor que se enlistan en la Tabla 2. poseen una numeración identificativa de 4 cifras; las 2 primeras indican el número de átomos de carbono que posee su estructura; como son mezclas de bifenilos policlorados este número corresponde a 12; mientras que los 2 últimos números indican el porcentaje de cloro en su peso, por ejemplo: el Aroclor 1260 posee un 60% de cloro en peso (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Tabla 2. Diferentes tipos de Aroclor

Número CAS	Nomenclatura IUPAC
12674-11-2	Aroclor 1016
147601-87-4	Aroclor 1210
151820-27-8	Aroclor 1216
11104-28-2	Aroclor 1221
37234-40-5	Aroclor 1231
11141-16-5	Aroclor 1232
71328-89-7	Aroclor 1240
53469-21-9	Aroclor 1242
12672-29-6	Aroclor 1248
165245-51-2	Aroclor 1250
89577-78-6	Aroclor 1252
11097-69-1	Aroclor 1254
11096-82-5	Aroclor 1260
37324-23-5	Aroclor 1262
11100-14-4	Aroclor 1268
11100-14-4	Aroclor (No especificado)

Fuente: EPA, 2003.

1.3 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS (POCs)

Se define como pesticida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias aplicadas en la prevención, destrucción, repulsión y mitigación de cualquier peste. También poseen uso como estabilizador de nitrógeno y regulador de plantas (EPA, 2016).

Es muy común utilizar el término pesticida a aquellas sustancias que ayudan a mitigar los insectos, pero en realidad el término abarca una

gran lista de sustancias y cada una con distintas aplicaciones; encabezando esta lista tenemos a los insecticidas, los herbicidas y los fungicidas; seguidos de los reguladores de crecimiento, los desinfectantes y los atrayentes, y al final muchas sustancias más que son menos conocidas (EPA, 2016). La siguiente tabla (Tabla 3.) presenta diversos nombres de pesticidas junto con su respectiva función.

Tabla 3. Tipos de Pesticidas junto con su función

Pesticida	Función
Atrayente	Atrae la plaga a un cebo o una trampa, si se usa comida, esta no es considerada pesticida.
Biocida	Elimina microorganismos
Desinfectante	Elimina o incapacita los microorganismos generadores de enfermedades.
Feromonas	Interrumpe el comportamiento de apareamiento de los insectos.
Fungicida	Elimina hongos; incluyendo moho.
Herbicida	Elimina hierbas y otras plantas que crecen en lugares no deseados.
Insecticida	Mata insectos y otros artrópodos.
Miticida o Acaricida	Mata ácaros que se alimentan de plantas y animales.
Ovicida	Elimina huevos de insectos y ácaros.
Regulador de crecimiento	Planta: Altera el crecimiento esperado, la tasa de reproducción y el florecimiento de la planta. Insecto: Interrumpe el proceso de vida del insecto.
Rodenticidas	Controla ratones y otros roedores.

Fuente: EPA, 2006.

Los pesticidas, como producto comercial, contienen 2 tipos de ingredientes, aquel que le da la habilidad para cumplir su función relacionado con el tipo de pesticida, es llamado ingrediente activo, mientras que aquellos importantes su rendimiento y uso son considerados ingrediente inertes (EPA, 2016).

Los ingredientes activos son clasificados en 3 tipos:

- Antimicrobiales, sustancias o mezcla de éstas utilizadas para eliminar el crecimiento de microorganismos peligrosos, bacterias, virus, hongos en superficies u objetos inanimados.
- Biopesticidas, derivados de materiales naturales.
- Convencionales, sustancias que no encajen en las 2 clasificaciones anteriores.

Por otro lado, los ingredientes inertes pertenecientes a los pesticidas, desempeñan funciones importantes para el producto que van desde actuar como solvente del ingrediente activo haciendo que este sea absorbido por la planta, hasta proteger al pesticida de la degradación ocasionada por la exposición del mismo a los rayos solares (EPA, 2016).

También existen pesticidas organoclorados que fueron usados años atrás, algunos de estos se pueden ver en la Tabla 4.

Tabla 4. Pesticidas Organoclorados con sus respectivas Aplicaciones

Compuesto	Aplicación
Heptacloro	Fue usado principalmente para eliminar los insectos en el suelo y termitas; también fue usado para eliminar los insectos de la planta de algodón, saltamontes y otras pestes en los cultivos e inclusive se utilizó en contra del mosquito portador del virus de la malaria.
4,4'-DDT	Fue ampliamente utilizado durante la Segunda Guerra mundial para proteger a los soldados y civiles de los virus de la malaria, tifus y otros propagados por insectos. Luego de la Guerra se utilizó en plantaciones agrícolas, especialmente en la planta de algodón. En la actualidad su uso continúa en varios países para eliminar los mosquitos portadores de malaria.
Lindano	Ha sido utilizado como insecticida de amplio espectro para el tratamiento de suelos y semillas, además también en el tratamiento de maderas y en la eliminación de ectoparásitos en el área veterinaria.

Dieldrín	Usado principalmente en el control de termitas y plagas textiles, también en el control de enfermedades transmitidas por insectos en suelos agrícolas.
Endrín	Usado en las hojas de la planta de algodón y otros granos, además es usada en el control de roedores.

Fuente: Stockholm Convention, 2008.

1.4 RIESGOS A LA SALUD

Los compuestos orgánicos persistentes son adsorbidos por las personas principalmente de manera oral, es decir, debido a la ingesta de alimentos ricos en grasas. Al ingresar al organismo muchos de estos son resistentes a la biotransformación e inclusive se convierten en otros compuestos cuyas propiedades de persistencia y peligrosidad son mayores, como ejemplo tenemos el caso del DDT que se transforma en DDE y el dieldrín que se convierte en dieldrín (Sociedad Mexicana de Toxicología, 1997).

Debido su lipofiliidad, estos compuestos se acumulan en tejidos y órganos con alto contenido de grasa; se pueden encontrar en el hígado, sistema nervioso, gónadas e inclusive en el tejido adiposo, ocasionado que se bioacumulen (Sociedad Mexicana de Toxicología, 1997).

Se ha demostrado los efectos que causan estas sustancias sobre la salud; estos incluyen afectaciones cancerígenas, inmunes, reproductivas, neurológicas y endócrinas. Se debe considerar que las alteraciones causadas en un sistema pueden causar implicaciones

sobre otros sistemas del cuerpo (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Estudios realizados con PCBs sobre monos Rhesus; demuestran algunos efectos negativos como el decrecimiento significativo en el tamaño de la glándula timo y baja resistencia al EBV; virus herpes 4 (HHV-4); y otras infecciones (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Con respecto a efectos reproductivos, se ha descubierto que la exposición ante PCBs provoca una reducción del peso al nacer, además de ocasionar un nacimiento prematuro, también en un estudio con monos Rhesus se encontró una reducción en su tasa de natalidad (United States Environmental Protection Agency (EPA), 2017).

Existe alta vulnerabilidad sobre los seres vivos en gestación, esto se debe al traspaso de compuestos persistentes desde la madre al feto por medio de la placenta y después de su nacimiento la concentración de estos compuestos sobre el recién nacido puede incrementarse por la ingesta de la leche materna, que sirve como medio de transporte (Ministerio del ambiente, 2012).

1.5 REGULACIONES AMBIENTALES

El convenio de Estocolmo sobre compuestos orgánicos persistentes entró en vigor en el año 2004; firmado por 179 países, entre esos Ecuador (ratificado el 7 de junio de 2004) (Ministerio del ambiente, 2012). Este convenio busca minimizar y si es posible eliminar el uso y la comercialización de COP prohibidos (Eur-Lex, 2015).

Al inicio se mostraron 12 COP en este convenio, pero en la 4ta conferencia realizada en Ginebra-Suiza, se añadieron 9 sustancias a esta lista y posteriormente una más fue agregada en el año 2011 en la

5ta conferencia. (Ministerio del ambiente, 2012) A la fecha son 33 las sustancias que constan en el convenio, separadas en 3 anexos, A, B y C, los mismos que buscan eliminar, restringir y reducir estas sustancias respectivamente (STOCKHOLM CONVENTION, 2015).

En el Ecuador no existen reglamentos o normativas que regulen la calidad de los sedimentos. Sin embargo, Canadá tiene una Guía de calidad medioambiental, la cual abarca en 8 capítulos, lo referente a la calidad del aire, agua, suelo y sedimentos enfocadas principalmente en la protección de organismos acuáticos (CCME, 2014).

El capítulo 6 de esta guía corresponde a las Directrices Canadienses de calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática (Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life). Este capítulo brinda niveles de calidad para algunos de los COPs, así se puede observar los valores para los PCBs en la Tabla 5. y de los pesticidas organoclorados en la Tabla 6.

Tabla 5. Niveles de Calidad para PCBs y Aroclor 1254

Sustancia	(µg/Kg Peso seco)	Agua Dulce	Marina/Estuario
Total PCBs	ISQG	34,1	21,5
	PEL	277	189
Aroclor 1254	ISQG	60	63,3
	PEL	340	709

ISQG=Pautas provisionales de calidad de los sedimentos

PEL= Niveles probables de efecto

Fuente:CCME,2009.

Tabla 6. Niveles de Calidad para Pesticidas Organoclorados

Sustancia	(µg/Kg Peso seco)	Agua Dulce	Marina/Estuario
Clordano	ISQG	4,5	2,26
	PEL	8,87	4,79
DDD	ISQG	3,54	1,22
	PEL	8,51	7,81
DDE	ISQG	1,42	2,07
	PEL	6,75	374

DDT (Total)	ISQG	1,19	1,19
	PEL	4,77	4,77
Dieldrin	ISQG	2,85	0,71
	PEL	6,67	4,3
Eldrin	ISQG	2,67	2,67
	PEL	62,4	62,4
Heptacloro	ISQG	0,6	0,6
	PEL	2,74	2,74
Lindano	ISQG	0,94	0,32
	PEL	1,38	0,99
Toxafeno	ISQG	0,1	0,1
	PEL	----	----

ISQG=Pautas provisionales de calidad de los sedimentos

PEL= Niveles probables de efecto

Fuente: CCME, 2009.

Con respecto a la regulación de los COPs en los cuerpos hídricos, el país cuenta con límites máximos permisibles en agua de acuerdo al uso de la misma; estos límites constan en el TULSMA, en su Libro 1 Anexo VI.; estos valores se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Límites permisibles de PCBs y Organoclorados en agua.

	PCBs Total ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Organoclorados Total ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Aguas destinadas al consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieren tratamiento convencional	0,0005	10
Aguas destinadas al consumo humano y uso doméstico, que únicamente requieran desinfección	----	10
Preservación de flora y fauna en aguas dulces frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuarios	1	10
Aguas de uso agrícola o de riego	----	200
Aguas de uso pecuario	----	200
Agua con fines recreativos	----	200

Fuente: TULSMA, 2003.

1.6 METALES

Los sedimentos de los ríos son conocidos por ser sumideros de diversas sustancias contaminantes incluyendo metales. La presencia de metales en el sedimento se debe la mayor parte a la actividad humana.

Cada metal tiene la capacidad de solubilizarse o no debido a factores físicos químicos., en vista de esto los sedimentos suelen actuar como contaminador del agua, ya que pueden liberar los metales encontrados en estos, por cambios en sus condiciones ambientales como es el pH, oxígeno disuelto y temperatura.

Otros factores que pueden afectar la presencia de metales son ciertos componentes de los detergentes debido a que ayudan a la movilización de los metales pesados por sus agentes tensoactivos, estabilizantes, entre otros.

Cabe destacar que solo algunas especies químicas metálicas son tóxicas para la flora y fauna, esto incluye a iones metálicos y metales liposolubles. En la naturaleza se encuentran trazas de metales pesados pero al existir pequeños cambios en sus concentraciones pueden dar como consecuencia afectaciones nocivas y graves e incluso letales para los organismos vivos.

Finalmente el origen de estos metales puede ocurrir por las características propias de la roca y el tipo de suelo de zona, pero también puede suceder por la interacción humana ya sea por la minería o por las industrias cercanas con procesos de manufacturas donde intervengan metales pesados, también se puede dar por las aguas de descargas de la localidad que llegan a introducir estos metales a los cuerpos de agua donde se llegan a depositar en el sedimento.

La Tabla 8. muestra valores de límites permisibles para algunos metales en sedimentos de agua dulce y marino, los mismos que han

sido establecidos por la norma canadiense de calidad para sedimentos.

Tabla 8. Niveles de Calidad para Metales.

Sustancia	(µg/Kg Peso seco)	Agua Dulce	Marina/Estuario
Arsénico	ISQG	5900	7240
	PEL	17000	41600
Berilio	ISQG	----	----
	PEL	----	----
Cadmio	ISQG	600	700
	PEL	35000	4200
Cromo (Total)	ISQG	37300	52300
	PEL	90000	160000
Cobre	ISQG	35700	18700
	PEL	197000	108000
Plomo	ISQG	35000	30200
	PEL	91300	112000
Mercurio	ISQG	170	130
	PEL	486	700
Zinc	ISQG	123000	124000
	PEL	315000	271000

ISQG=Pautas provisionales de calidad de los sedimentos

PEL= Niveles probables de efecto

Fuente: CCME, 2009.

1.7 TRABAJOS PREVIOS

Numerosos trabajos se han realizado anteriormente respecto a los compuestos persistentes y metales en sedimentos marinos a lo largo del mundo, como ejemplo; se tiene el análisis de compuestos persistentes realizado en los sedimentos de 15 ríos y 6 lagos artificiales en Serbia; donde el análisis de pesticidas como Heptacloro, Aldrín, Endrín, entre otros; arrojó únicamente datos de medición correspondientes al Dieldrín con 4,2 µg/Kg de sedimento seco; encontrándose los demás analizados por debajo del límite de detección. (Sanja Sakan, 2017)

Otro trabajo sobre compuestos orgánicos persistentes es aquel realizado sobre el río Songhua en China; en esa investigación se analizaron sedimentos provenientes de 11 puntos del río, los mismos que se encontraban con trazas de 51 congéneres de PCBs arrojando valores de concentración total comprendidos entre 0,59 a 12,38 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de sedimento seco; además estos valores encontrados se compararon con investigaciones previas realizadas en diversos ríos incluyendo el estudiado donde se pudo evidenciar el decrecimiento en la concentración total de PCBs en el área de estudio, esto puede deberse a factores como el flujo de agua, la corriente y a migración de contaminantes. (Song Cui, 2016)

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Área de estudio

Se consideró para el estudio una extensión del río Daule comprendida entre los cantones Balzar y Santa Lucía. De la extensión total del río entre esos cantones; 104 Km aproximadamente; se estableció una separación equidistante entre puntos, dando como resultado 27 puntos localizados cada 4 Km, los mismos que se muestran en el mapa del sector (Figura 2.1) y cuyas coordenadas se enlistan en la Tabla 9. En cada uno de los puntos se recolectaron muestras de sedimentos y agua, junto con la respectiva medición de parámetros in situ.

Tabla 9. Coordenadas de los puntos escogidos

Punto	Posición		Coordenadas UTM		
	Latitud	Longitud	Zona	Este	Norte
1	-1,36324	-79,90755	17 M	621536	9849293
2	-1,38801	-79,91497	17 M	620709	9846555
3	-1,39898	-79,9306	17 M	618969	9845343
4	-1,41174	-79,91311	17 M	620914	9843932
5	-1,42048	-79,93693	17 M	618264	9842967
6	-1,43592	-79,93604	17 M	618362	9841260
7	-1,46335	-79,92631	17 M	619443	9838227
8	-1,48151	-79,94001	17 M	617918	9836220
9	-1,50286	-79,94451	17 M	617416	9833860
10	-1,51143	-79,95749	17 M	615972	9832913
11	-1,49567	-79,98741	17 M	612644	9834657
12	-1,51748	-79,97743	17 M	613753	9832246
13	-1,53878	-79,98704	17 M	612683	9829891
14	-1,53317	-80,0107	17 M	610276	9830519
15	-1,56337	-79,99486	17 M	611811	9827173
16	-1,59616	-79,99965	17 M	611277	9823549
17	-1,61549	-79,97768	17 M	613720	9821411
18	-1,6181	-79,99711	17 M	611558	9821123
19	-1,63518	-80,01216	17 M	609883	9819236

20	-1,65801	-80,02851	17 M	608063	9816713
21	-1,67797	-80,0052	17 M	610655	9814616
22	-1,70217	-80,01844	17 M	609181	9811831
23	-1,70257	-79,98523	17 M	612875	9811785
24	-1,72366	-79,98231	17 M	613197	9809453
25	-1,7455	-80,00977	17 M	610143	9807040
26	-1,75925	-80,02112	17 M	608879	9805521
27	-1,77121	-80,02266	17 M	608707	9804199

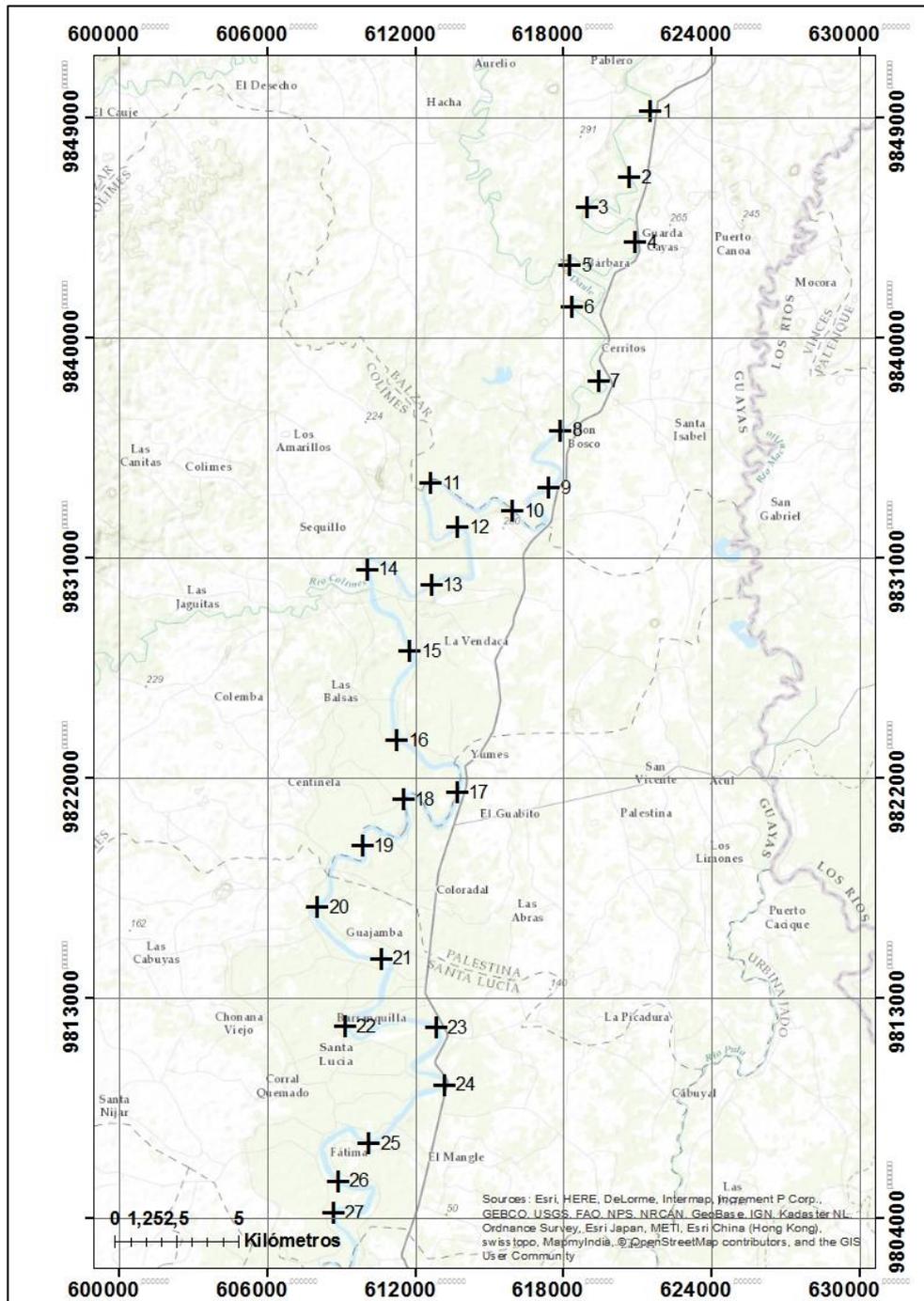


Figura 2.1 Mapa de los puntos de recolección de muestras

2.2 Recolección de muestras

Debido a la extensa longitud del río se establecieron 3 días para la recolección de las muestras, el día 31 de mayo de 2017 se cubrió los primeros 10 puntos con ayuda de Gestión de Riegos y el Municipio de Balzar como se ve en Fig. A4, mientras que el día 13 de junio de 2017 con la colaboración del Cuerpo de bomberos del cantón palestina se continuó con la recolección de muestras en los 9 puntos siguientes, finalmente los 8 puntos restantes fueron cubiertos el día 13 de junio de 2017 junto con el Cuerpo de bomberos del cantón Santa Lucía.

Los puntos de muestreo fueron localizados con ayuda del sistema de posicionamiento global (GPS) marca garmin modelo Etrex Venture Hc (Fig. A1), y con el equipo portable marca Thermo Scientific Orion 5 Star (Fig. A2); se realizaron las mediciones in situ del potencial de hidrógeno (pH) y conductividad (Figura 2.2).



Figura 2.2. Medición in situ de la muestra de agua

Las muestras de agua fueron almacenadas en botellas plásticas de polipropileno debidamente etiquetadas con la identificación del punto y enjuagadas 3 veces con la muestra antes de ser llenadas, esta agua se recolectó utilizando un balde amarrado a una soga, el mismo que fue sumergido a una profundidad de 3 metros. Luego de llenar la botella con la muestra de agua se añadió 1 mL de ácido sulfúrico al 5% v/v para su conservación e inmediatamente se refrigeró en un contenedor con una temperatura menor a 20°C.

Los sedimentos fueron tomados en la parte central del fondo del río como se aprecia en la figura 2.3, y para esto se utilizó una draga manual de impacto superficial tipo Van Venn de 0,1 m², la misma que se puede observar en la figura 2.4. Las muestras fueron colocadas en fundas plásticas con cierre usando una cuchara de porcelana previamente enjuagada 3 veces con la muestra de agua y posterior a esto se almacenaron en un contenedor con las mismas características que el utilizado para las muestras de agua.



Figura 2.3 Recolección de sedimentos en el centro del río



Figura 2.4. Draga manual usada en la toma de muestras

2.3 Secado de muestras

El secado de los sedimentos se realizó a temperatura ambiente en bandejas planas expuestas a un ambiente limpio para evitar contaminación como se observa en la imagen 2.5; este secado tiene una duración que varía entre 10 a 15 días. Este procedimiento se basó en la norma internacional ISO 11464:2016.



Figura 2.5. Secado de las muestras a temperatura ambiente

2.4 Preparación de la muestra

2.4.1 Pesticidas Organoclorados

Se pesan 5 g de la muestra con ayuda de una balanza analítica como se muestra en la figura 2.6. y se lo coloca en un tubo de ensayo de 15 ml, después de esto se agregan 10 ml de n-hexano con una pipeta volumétrica enjuagada previamente 3 veces y se lo tapa inmediatamente. Se agita de forma manual logrando así que el líquido se mezcle con el sedimento.

Luego de la agitación manual el tubo se somete a agitación mecánica colocándolo en el mezclador vortex por 15 minutos, transcurrido este tiempo pasa al sonicador por 15 minutos más.

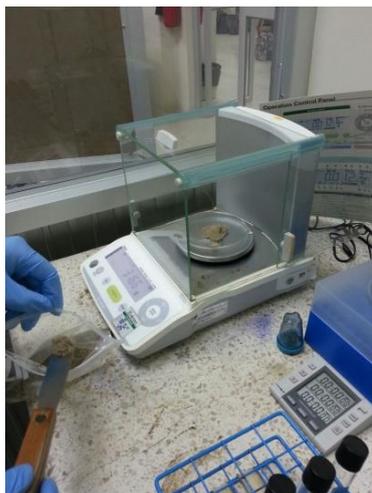


Figura 2.6. Pesaje de sedimento

Al salir del sonicador el tubo debe ser secado para evitar el ingreso de agua, y para esto se utiliza una toalla de papel, la misma que retendrá el agua de sus paredes externas. Luego de esto, se elabora un sistema de filtración como el que se puede apreciar en la figura 2.7, este consiste en un papel filtro con 1 g de sulfato de sodio en su interior cuyo propósito es adsorber el agua que pudiese encontrarse en la muestra y causar interferencias, todo esto apoyado sobre un embudo de vidrio, el mismo que desemboca en el matraz corazón.



Figura 2.7. Sistema de filtración usado en la experimentación

Se filtra el contenido del tubo, y el filtrado se lleva a un evaporador rotatorio como el de la figura 2.8; 360 mbar de presión y 60°C de temperatura de baño maría; para poder recuperar el solvente y concentrar la muestra hasta el menor volumen posible.



Figura 2.8. Evaporador rotatorio utilizado para concentrar las muestras

Una vez concentrada la muestra, se seca el interior del matraz corazón con una corriente de gas nitrógeno para poder evaporar cualquier resto de solvente que quede en el matraz. Posterior a esto se coloca en el matraz corazón 1 ml de n-hexano grado cromatográfico con una micropipeta y se agita rápidamente de tal manera que el solvente toque las paredes del matraz con el fin de recuperar la mayor cantidad del analito.

Se recoge el extracto del matraz corazón usando la micropipeta y se coloca en un vial de vidrio de 2 ml con su debida identificación como se aprecia en la imagen 2.9, después se tapa y se coloca parafilm, finalmente para su posterior análisis se guarda bajo refrigeración a 4°C para evitar la evaporación del solvente.

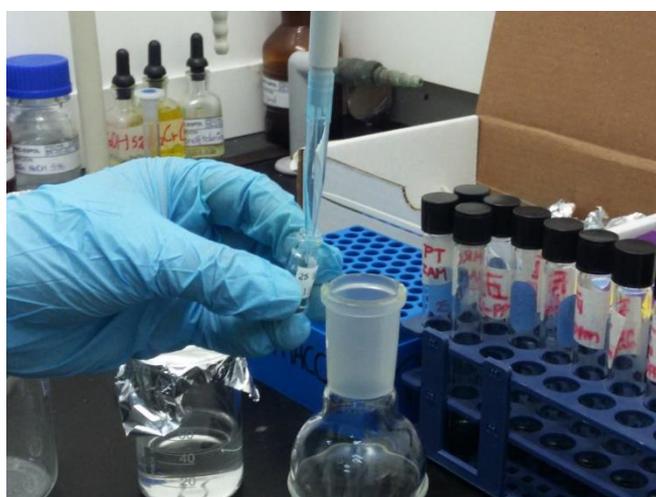


Figura 2.9. Envasado de la muestra en vial de 2 ml

2.4.2 Bifenilos Policlorados

2.4.2.1 Extracción sólido-líquido

La extracción de PCBs tiene un método similar de extracción al de los pesticidas organoclorados. Primero se pesan 5 g de la muestra en un tubo de ensayo de vidrio de 15 ml y se agregan 5 ml de n-hexano y 5 ml de acetona con ayuda de una pipeta volumétrica enjuagada previamente 3 veces con el solvente respectivo, luego se lleva el tubo de ensayo a agitación mecánica en el vortex mixer por 30 minutos como lo muestra la imagen 2.10 y posteriormente se coloca el tubo de ensayo en el sonicador por 15 minutos.



Figura 2.10. Agitación mecánica de la muestra con el vortex mixer.

De manera similar al de pesticidas organoclorados, se filtra y luego de que se haya filtrado, se coloca el matraz corazón en el evaporador rotatorio a una presión de 360 mbar y una temperatura de 60°C de baño maría para que se evapore todo el solvente. Una vez que el solvente se haya evaporado, se seca el matraz corazón con una corriente de nitrógeno para eliminar trazas del solvente que pudo haber quedado en el matraz, este paso se visualiza en la imagen 2.11.



Figura 2.11. Secado del matraz con corriente de nitrógeno

2.4.2.2 Limpieza con florisil

Con este proceso se busca eliminar los pesticidas que puedan estar presentes en la muestra, para esto se elaboran columnas de florisil tomando una punta de 1 ml de una micropipeta y se le introduce una bolita de fibra de vidrio en el extremo de abajo con la ayuda de alambre con el fin de tapan la punta para luego colocar 0,200 g de florisil en su interior, así como se ve en la figura 2.12.



Figura 2.12. Elaboración de columnas de florisil

Una vez elaboradas las columnas de florisil con la ayuda de una pipeta pasteur de vidrio se colocan gotas de n-hexano en la punta de micropipeta como lo muestra la figura 2.13. de tal manera que la columna de florisil quede humedecida.

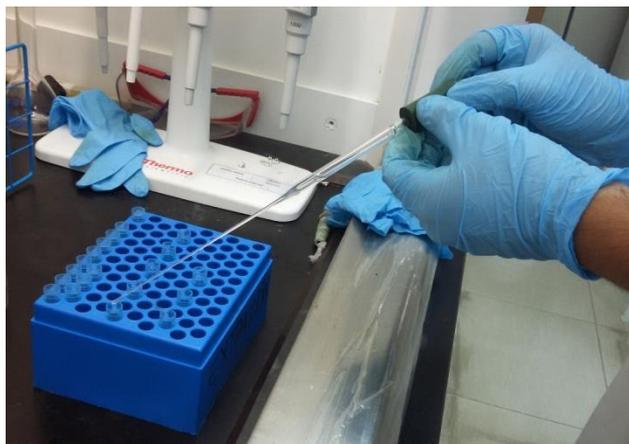


Figura 2.13. Humectación de columnas de florisil

Se agrega 1 ml de isooctano de grado cromatográfico con un micropipeta enjuagada previamente 3 veces con el solvente en el matraz corazón y se agita vigorosamente de tal manera que el solvente toque las paredes del matraz logrando recuperar la mayor cantidad de muestra. Luego se recoge 0,5 ml de la muestra del matraz y se la coloca en la punta de pipeta con el florisil aun humedecido de tal manera que gotee dentro de un vial de vidrio de 2 ml, este proceso se visualiza en la imagen 2.14.



Figura 2.14. Paso de la muestra por la columna de florisil

Se espera a que la muestra pase por la columna de florisil e inmediatamente se agrega 0,5 ml de isooctano a la columna de florisil para “lavarla” y de esta manera poder recoger el analito que pudo haberse quedado en el florisil. Finalmente se coloca una micropipeta encima de la columna como en la imagen 2.15 y se presiona suavemente para hacer caer las últimas gotas que queden en la columna.



Figura 2.15. Empuje de las últimas gotas de la columna de florisil

Por último, se tapa el vial y se lo recubre con parafilm antes de colocarlo en refrigeración a una temperatura de 4°C para evitar la pérdida del solvente.

2.5 Análisis por cromatografía

Previo al análisis cromatográfico, se retiran las muestras de refrigeración y se espera a que lleguen a temperatura ambiente; una vez pasado esto se remueve el parafilm colocado anteriormente en cada vial y los mismos se colocan en la bandeja contenedora de viales del cromatógrafo de gases, el mismo que se puede observar en Fig.A5.

Los procedimientos de análisis por cromatografía fueron realizados en base a la norma ASTM D40590 y a procedimientos establecidos por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia (ASTM DR4059, 2010) (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 2012) (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), 2009).

2.5.1 Bifenilos policlorados

Primero se procede a colocar una columna cromatográfica de fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano de 30 metros de longitud por 0,25 mm de diámetro externo y 0,25 μm de diámetro interno.

Luego se regula el flujo del gas de arrastre; que para este análisis fue nitrógeno; en 50 mL/min y se programa la temperatura del horno; esta comienza con un período estable a 100°C durante 1 minuto y después se incrementa hasta 300°C a una velocidad de 10

°C/min. Para el análisis el equipo inyecta 1 µl de muestra, valor que se encuentra establecido en el programa.

Se programa una nueva secuencia de análisis en el software de equipo, en esta se introduce el nombre asignado a la muestra, el número de repeticiones, el método a utilizar y su ubicación en el contenedor de viales.

El tiempo asignado para el análisis por muestra es de 45 minutos además hay que considerar que se debe correr solvente puro por la columna luego de realizados como máximo 10 análisis de muestras, esto para “lavar” la columna de residuos que pudieron haber quedado dentro de la misma y al finalizar el análisis de todas las muestras se debe programar el descanso del equipo introduciendo el método en la secuencia.

Para el análisis se realizó una curva de calibración con 3 tipos de Aroclor, el Aroclor 1242, Aroclor 1254 y el Aroclor 1260, para esto se preparó un estándar de 1ppm; que consistían en una mezcla de estándares de los 3 Aroclor.

Una vez elaborado el estándar se fortificaron muestras usando un blanco para el sedimento y se sometió al mismo procedimiento de extracción. Estos sedimentos fortificados se usaron para crear la curva de calibración; para este análisis los puntos fueron 5 ppb, 10 ppb, 25 ppb, 40 ppb, 60 ppb y 75 ppb.

2.5.2 Pesticidas organoclorados

El procedimiento para este análisis es muy similar al usado para bifenilos policlorados, sin embargo la columna cromatográfica usada es la TR-PESTICIDEII de 30 metros de longitud por 0,25 mm de diámetro externo y 0,25 µm de diámetro interno, además el gas de arrastre utilizado fue helio con un flujo de 50 mL/min.

La programación de la temperatura en el horno comienza con un período estable a 80°C durante 1 minuto, después por un rampa hasta 140°C a una velocidad de 20°C/min, seguido de otro período estable por 2 minutos, y otra rampa hasta 270°C a una velocidad de 4°C/min terminando en periodo estable de 8 min.

La inyección de muestra al equipo se mantiene en 1 µl. El análisis para cada muestra toma en total 46,5 minutos, así mismo se hace correr solvente puro en la columna cada 10 muestras para la limpieza de esta.

Se realizó una curva de calibración de pesticidas usando el estándar Mix pesticides #5 de 1 ppm para fortificar muestras de un blanco, el mismo que se sometió al mismo procedimiento de extracción realizado a las muestras. Los puntos de la curva de calibración en este análisis fueron 5 ppb, 10 ppb, 25 ppb, 50 ppb y 100 ppb.

2.6 Metales

Una muestra de 0,5 g es digerida en agua regia a 90 ° C en un bloque de digestión controlado por microprocesador durante 2 horas. Luego de esto las muestras digeridas se diluyen y analizan por Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 o 9000; espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP- MS).

Un blanco se debe ejecutar cada 68 muestras y un control interno se ejecuta cada 33 muestras. Los estándares digeridos se ejecutan cada 68 muestras y pasadas 15 muestras, se analiza un duplicado de digestión. Se debe tomar en cuenta calibrar el equipo cada 68 muestras.

El análisis de metales fue realizado por el laboratorio canadiense Act Labs; el mismo que reportó los datos con valores de porcentaje de recuperación y desviación estándar (Ver anexo E).

2.7 Análisis a las muestras de agua

2.7.1 Alcalinidad

Para esta determinación se utilizó el método titulación con ácido del libro “Métodos estándar para el análisis de agua potables y residuales” de APHA-AWWA-WEF. En resumen este método indica que se debe tomar una alícuota de 25 ml de la muestra y clocarla en un matraz, luego esto se añade 2 gotas de anaranjado de metilo y se procede a su titulación con la solución de ácido sulfúrico de 0.1N hasta evidenciar un cambio de coloración de amarillo a rojo. Para la estandarización de la solución de ácido sulfúrico se utiliza una solución de carbonato de sodio 0.05 N (APHA;AWWA;WEF, 1992).

A continuación, se enlistan los reactivos e instrumentales necesarios para este análisis.

- Carbonato de sodio
- Solución de ácido sulfúrico 0.1 N
- Solución indicadora anaranjado de metilo
- Agua destilada tipo 2
- Desecador de vidrio
- Estufa marca memmert
- Balanza analítica

2.7.2 Dureza

Para la determinación de la dureza en las muestras se usó el método titulación con EDTA propuesto en el libro “*Métodos estándar para el análisis de agua potables y residuales*” de APHA-AWWA-WEF.

El procedimiento consiste en colocar 10 ml de la muestra de agua en un matraz, luego se le agrega 1 ml de la solución tapón y 3 gotas de negro de eriocromo T. Una vez hecho esto se procede a titular con una solución de EDTA 0.01N. Para la estandarización de esta solución se emplea una solución de carbonato de calcio (APHA;AWWA;WEF, 1992).

Los reactivos e instrumental para el análisis de dureza se enlistan a continuación.

- Solución de EDTA 0.01N
- Negro de eriocromo T
- Carbonato de calcio
- Ácido clorhídrico concentrado
- Solución indicadora rojo metilo
- Hidróxido de amonio
- Sonificador Fisher Scientific
- Plato de calentamiento

2.7.3 Amonio - Nitratos

Las muestras de agua previo a los análisis químicos a realizarse fueron llevadas a temperatura ambiente y neutralizadas con hidróxido de sodio, además luego de esto se filtraron alícuotas con filtros marca Sartorius de 25 mm de diámetro y 0,45 micras de diámetro de poro.

Para los análisis de amonio y nitratos en las muestras de agua se utilizó un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific Aquamate Plus uv-visible; Figura 2.16; y las muestras fueron tratadas usando kits para su determinación; kit de nitrate test y kit ammonium test respectivamente; ambos marca Merk, los mismos que se aprecian en las figuras 2.17 y 2.18.



Figura 2.16. Espectrofotómetro UV visible usado para la determinación de amonio y nitratos



Figura 2.17. Kit Merck de amonio



Figura 2.18. Kit Merck de nitratos

2.7.4 Nitritos - Fosfatos

El procedimiento de medición de fosfatos y de nitritos se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro marca Hach, modelo DR 1900 como el de la figura 2.19; empleando los kits phosphover y nitriver de la misma marca para la determinación de fosfato y nitritos respectivamente. Los reactivos necesarios para cada análisis son; NitriVer® 3 Nitrite Reagent Powder Pillows, 10 mL, pk/100 para Nitratos y PhosVer® 3 Phosphate Reagent Powder Pillows, 10 mL, pk/100 para Fosfatos.



Figura 2.19. Espectrofotómetro Hach DR 1900

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 BIFENILOS POLICLORADOS

Los resultados del análisis cromatográfico realizado a las muestras de sedimentos correspondientes al Aroclor 1242, Aroclor 1254 y el Aroclor 1260 se muestran de manera seccionada por cantón, los mismos que se pueden apreciar en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3; estos resultados se presentan en un gráfico de barras.

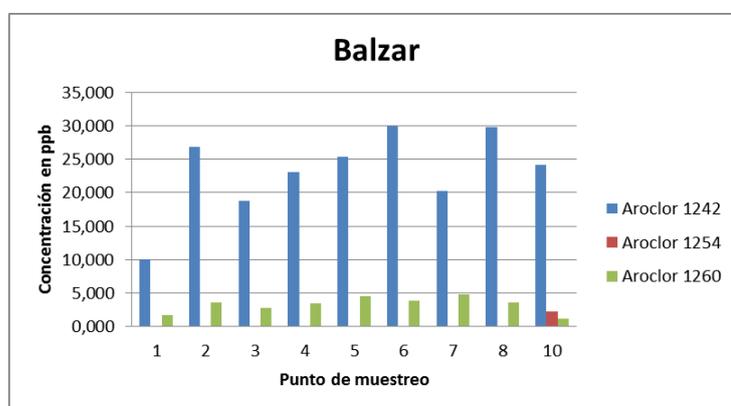


Figura 3.1. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Balzar

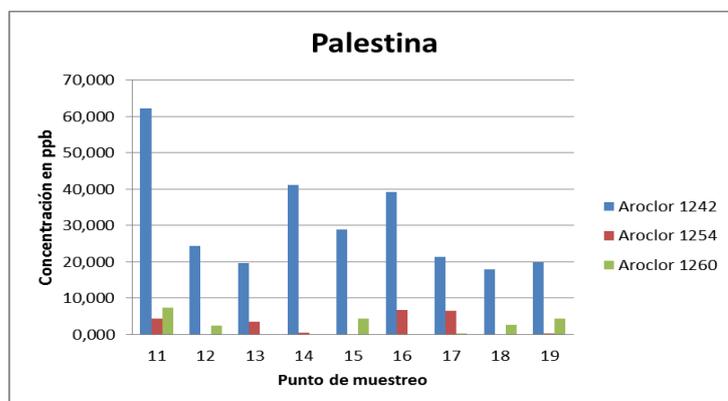


Figura 3.2. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Palestina



Figura 3.3. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Santa Lucía

La figura 3.4 permite observar la suma de concentraciones de los 3 tipos de Aroclor en cada uno de los 27 puntos muestreado, usando de un gráfico de barra coloreado en secciones, las mismas que representan a cada sustancia.

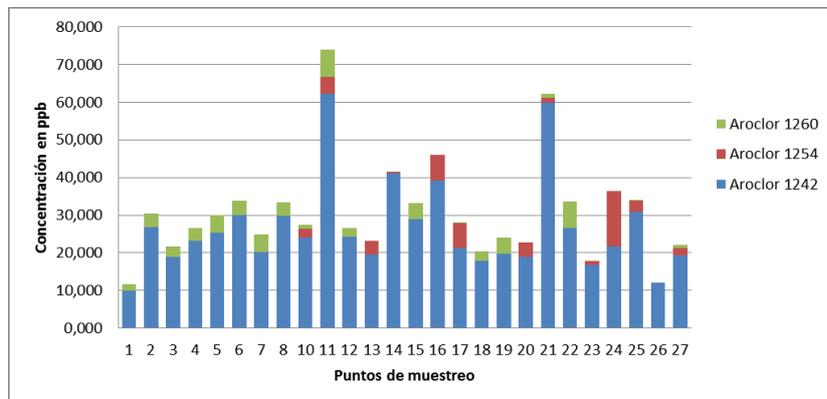


Figura 3.4. Concentración total de los tipos de Aroclor

Como se realizaron duplicados en el análisis, los datos obtenidos dan pauta para calcular la desviación estándar asociada a cada medición, estas se aprecian en las figura 3.5, 3.6 y 3.7 correspondientes a los cantones muestreados.

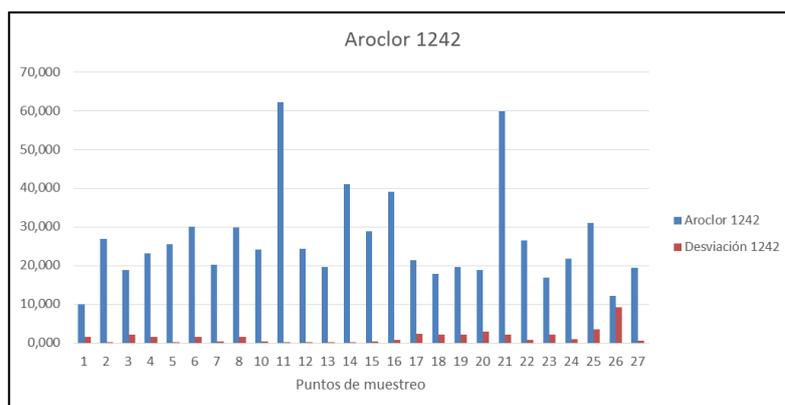


Figura 3.5. Desviación estándar del Aroclor 1242 en todos los puntos

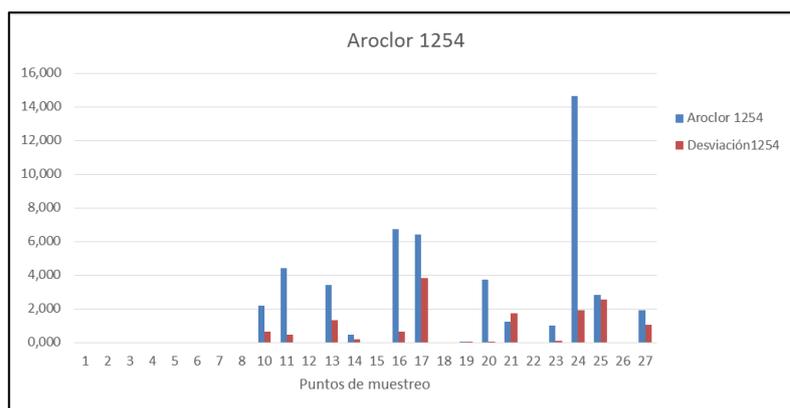


Figura 3.6. Desviación estándar del Aroclor 1254 en todos los puntos

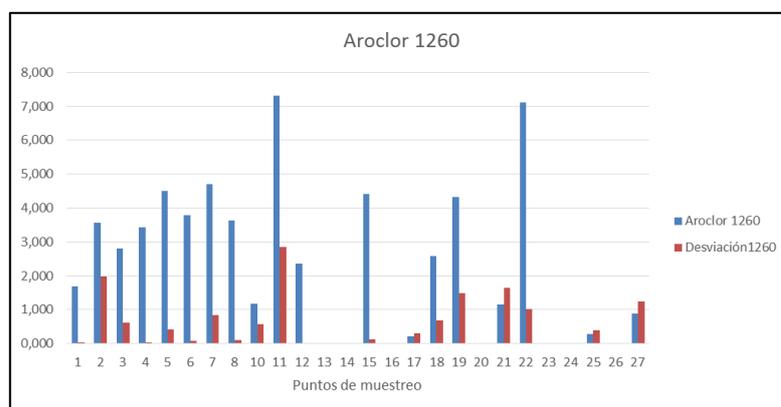


Figura 3.7. Desviación estándar del Aroclor 1260 en todos los puntos

3.2 PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Los resultados sectorizados por cantones de los pesticidas heptacloro, heptacloro epóxido, 4,4'-DDT, lindano, 4,4'-DDD, dieldrín, Endrín y 4,4'-DDE se pueden observar en las figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11. donde los 3 primeros gráficos representan a los puntos pertenecientes a cada cantón muestreado y el último de ellos permite ver la suma de las concentraciones en cada punto además de los compuestos que se hallan en el mismo.

Al realizarse un control de calidad para el análisis usando blancos fortificados en distintos niveles de la curva de calibración se determinaron valores correspondientes al porcentaje de recuperación para cada uno de ellos, la Tabla 10. muestra los porcentajes de recuperación con sus respectivos niveles de análisis, el promedio de estos porcentajes fue usado para ajustar las concentraciones resultantes del análisis.

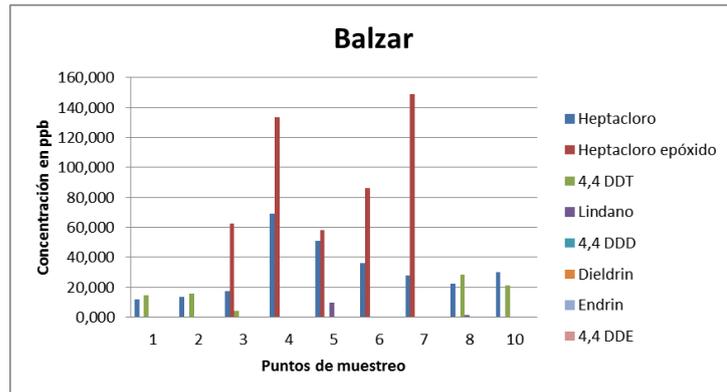


Figura 3.8. Concentraciones pesticidas organoclorados, cantón Balzar

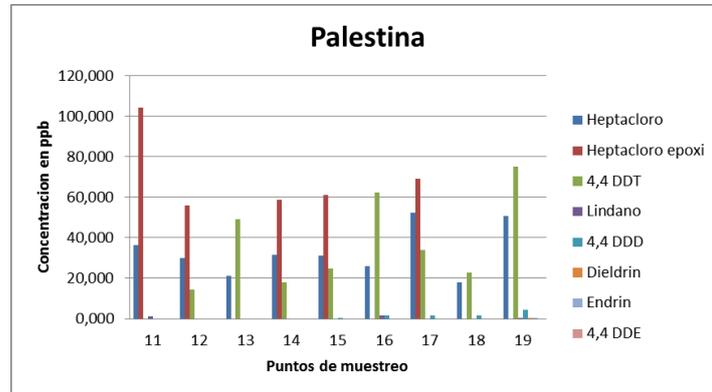


Figura 3.9. Concentraciones pesticidas organoclorados, cantón Palestina



Figura 3.10. Concentraciones pesticidas organoclorados, cantón Santa Lucía

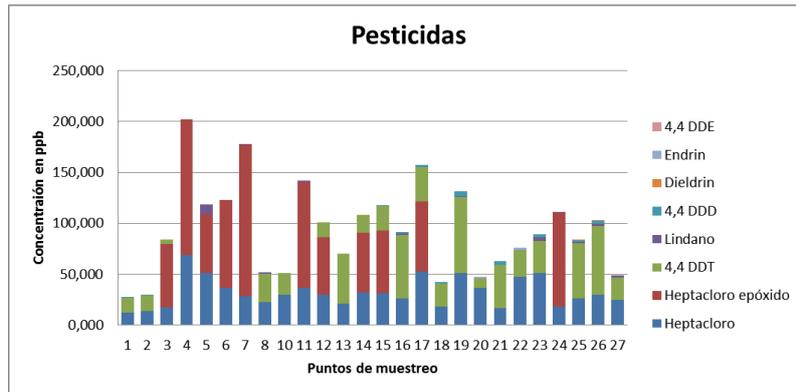


Figura 3.11. Concentraciones pesticidas organoclorados en cada punto muestreado

Tabla 10. Porcentaje de recuperación asociado al análisis

Muestra	Concentración total	%Recuperación
10 ppb	7,028	70,30%
50 ppb	58,883	117,77%
100 ppb	97,033	97,03%
Promedio		95,37%

3.3 METALES

Los resultados proporcionados del análisis de metales se encuentran divididos de acuerdo a la ubicación geográfica de los sedimentos, los mismos que se enlistan en las figuras 3.12, 3.13 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 y 3.19 que corresponden a los metales arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, zinc y níquel respectivamente.



Figura 3.12. Concentración de arsénico en los puntos muestreados



Figura 3.13. Concentración de cadmio en los puntos muestreados



Figura 3.14. Concentración de cromo en los puntos muestreados

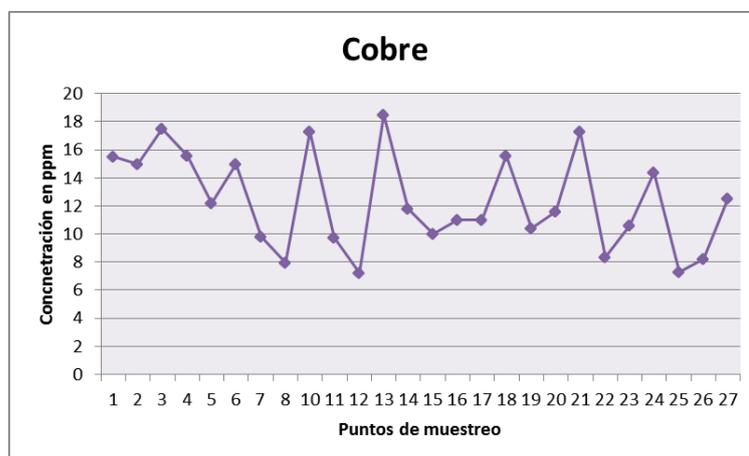


Figura 3.15. Concentración de cobre en los puntos muestreados

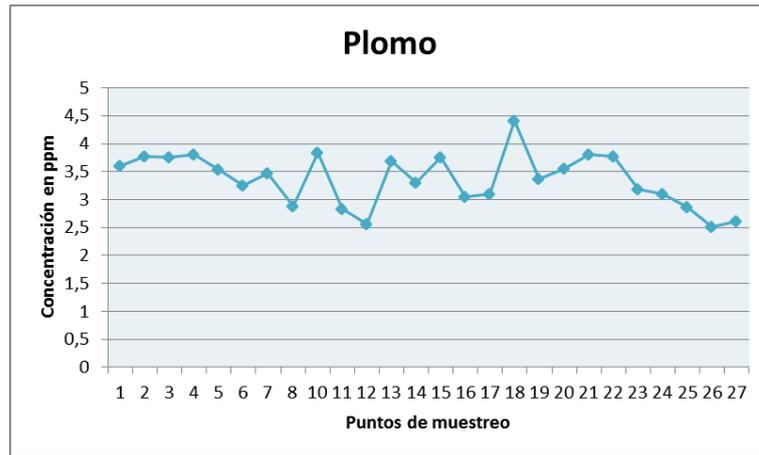


Figura 3.16. Concentración de plomo en los puntos muestreados

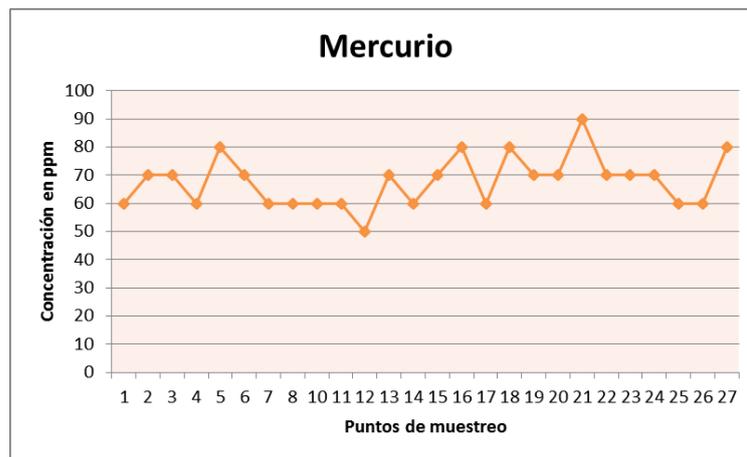


Figura 3.17. Concentración de mercurio en los puntos muestreados



Figura 3.18. Concentración de zinc en los puntos muestreados

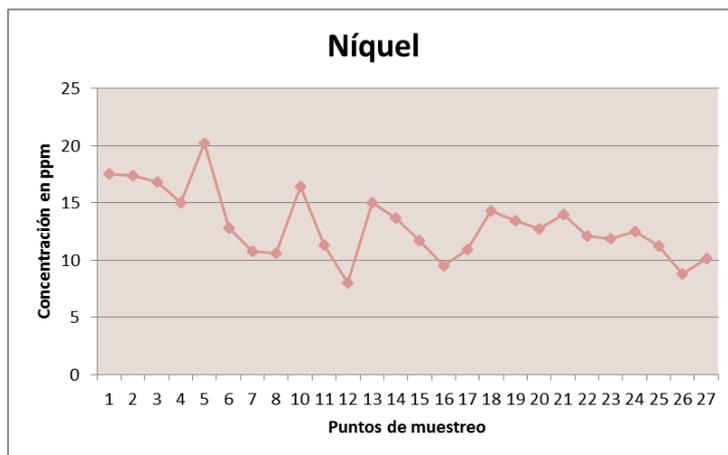


Figura 3.19. Concentración de níquel en los puntos muestreados

Es posible apreciar también en las Figuras 3.20, 3.21 y 3.22 los resultados del análisis de metales distribuidos por cantón, por medio de las mismas que exponen la distribución de los metales en cada punto, estos han sido divididos de acuerdo a su ubicación en el cantón muestreado.

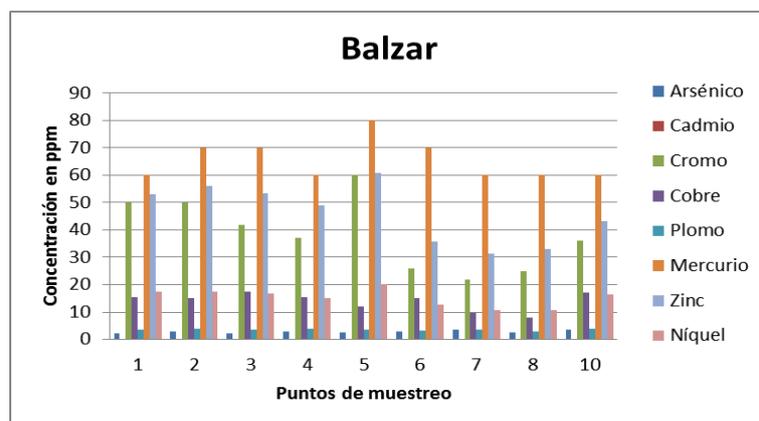


Figura 3.20. Distribución de metales – cantón Balzar

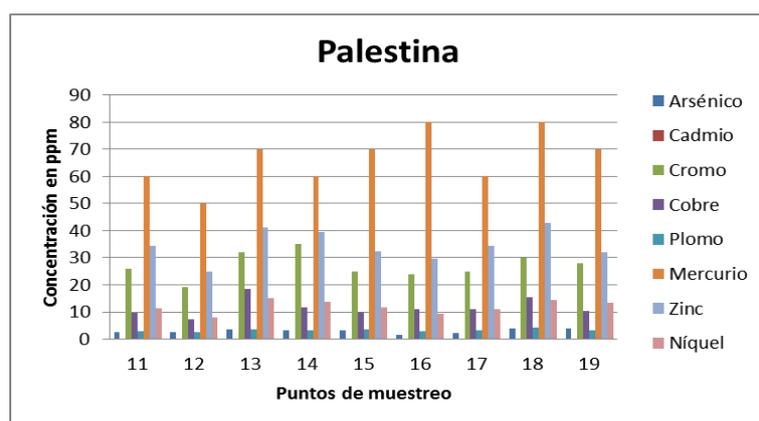


Figura 3.21. Distribución de metales – cantón Palestina

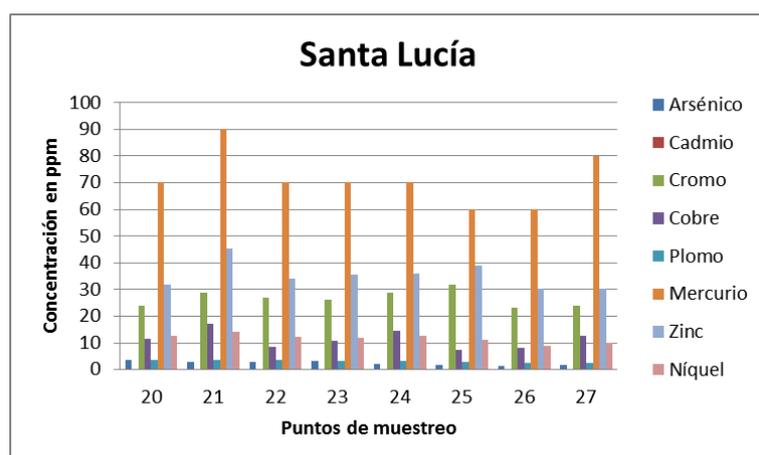


Figura 3.22. Distribución de metales – cantón Santa Lucía

Los datos de metales poseen también porcentajes de recuperación calculados por medio de 3 métodos distintos los mismos que se presentan en la Tabla 11.; un resultado adicional en el análisis de metales es la desviación estándar asociada a los puntos del análisis, este valor fue determinado usando muestras de los puntos 19 y 20 para su cálculo, lo que finalmente arrojó la gráfica que se aprecia en la figura 3.23.

Tabla 11. Resultados del análisis de metales – cantón Santa Lucía

Método	Arsénico	Cadmio	Cromo	Cobre	Plomo	Mercurio	Zinc	Níquel
SdAR-M2 (U.S.G.S.) Certificado		110%	20%	94%	96%	97%	100%	99%
GXR-6 Certificado	75%	11%	85%	99%	95%	221%	103%	90%
GXR-1 Certificado	93%	79%	67%	106%	96%	102%	106%	102%

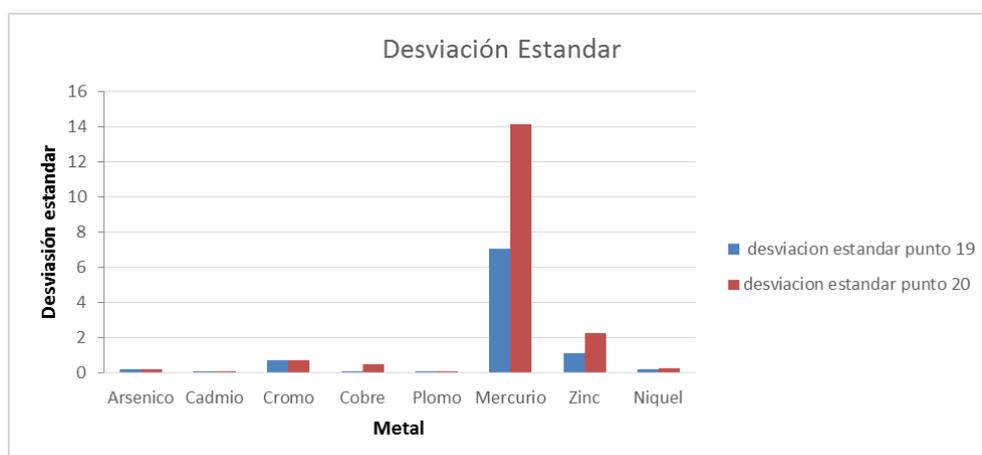


Figura 3.22. Desviación estándar de los metales en el análisis

3.4 AGUA

Los resultados de los análisis realizados a las muestras de agua en cada punto ya sea por titulación o con el espectrómetro UV se presentan de manera gráfica en las figuras 3.23 y 3.24.

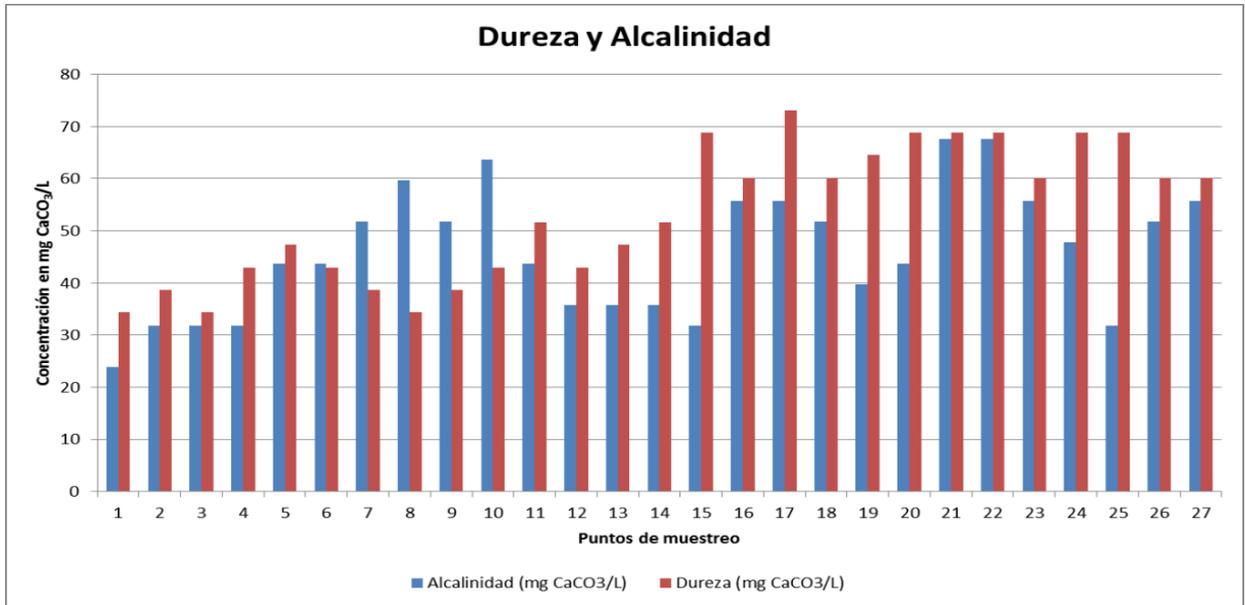


Figura 3.23. Resultados de los análisis alcalinidad y dureza

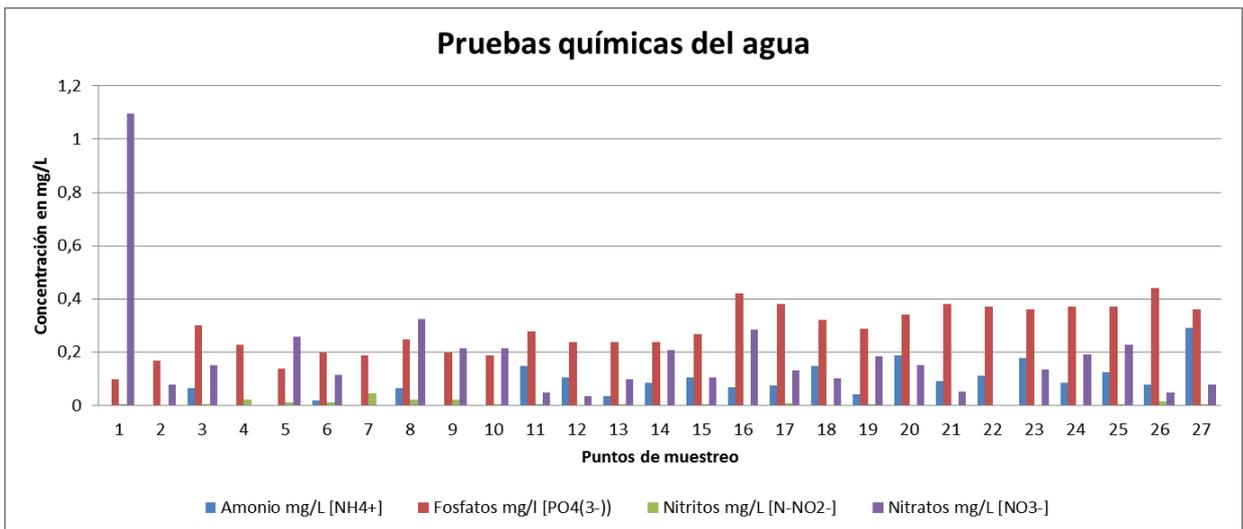


Figura 3.24. Resultados de la pruebas químicas realizadas al agua

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Bifenilos Policlorados

Dividiendo por cantón muestreado se observa que: en el cantón Balzar existe una alta concentración del Aroclor 1242 en comparación a los demás, la concentración del Aroclor 1260 es muy baja y la presencia del Aroclor 1254 es nula en todos los puntos a excepción del punto 10, además la concentración del Aroclor 1260 y el Aroclor 1242 permanece casi constante en todos los puntos.

La situación en el cantón Palestina indica que el punto 11 supera el límite máximo permisible de 60 ppb; esto con respecto al Aroclor 1242, lo que no sucede en el resto de puntos que se mantienen constantes, también se observa la presencia del Aroclor 1254 en los puntos 11, 13, 16 y 17.

Con respecto al cantón Santa Lucía se evidencia la presencia del Aroclor 1242 casi constante con excepción del punto 21, donde este no supera el límite permisible pero se encuentra a un valor muy cercano, también se encontró en el punto 24 la mayor concentración del Aroclor 1254.

En todos los puntos donde se tomó muestras de sedimento se observa que el Aroclor 1242 es el que está en mayor concentración, además en el punto 11 registra una concentración de Aroclor 1242 que supera el límite máximo permisible de 60 ppb según la norma canadiense. En los primeros puntos prácticamente la concentración del Aroclor 1254 es casi nula, a diferencia de los puntos a partir del número 16 donde ya se empieza a observar una concentración considerable y con respecto al Aroclor 1260 existe muy poca concentración en todos los puntos del muestreo.

Finalmente con los resultados se obtuvieron desviaciones estándar muy bajas para cada Aroclor; menor a 1 ppb; con excepción de los puntos 17 y 25 para el Aroclor 1254 y los puntos 2, 11, 19, 21 y 27 para el Aroclor 1260.

4.2 Pesticidas Organoclorados

Los resultados del análisis indican que en cantón Balzar existe una alta concentración del pesticida heptacloro y heptacloro epóxido en los puntos 3, 4, 5, 6, y 7 en comparación con los demás puntos cuya concentración es nula, además los pesticidas heptacloro y 4,4'-DDT se encuentran en concentraciones similares en los puntos 1, 2, 3, 8 y 10, los mismos que exceden el límite máximo permisible de 3,54 ppb según la norma canadiense. Finalmente el lindano supera su límite permisible establecido de 0,94 ppb en los puntos 5 y 8.

En el sector de palestina se evidencia la presencia en todos los puntos del pesticida heptacloro; no obstante el heptacloro epoxi se encuentra superando el límite máximo permisible de 0,6 ppb en los puntos 11, 12, 14, 15 y 17, siendo su más alta concentración en el punto 11, también con respecto al 4,4'-DDT se encontraron concentraciones altas en el todos los puntos con excepción del punto 11; además en todos estos puntos esta concentración está por encima del límite máximo permisible correspondiente a 1,19 ppb y en el caso del lindano este sobrepasa el límite permisible de 0,94 ppb en el punto 11 y el 17 mientras que el 4,4'-DDD supera el límite permisible de 3,54 ppb en el punto 19 según la norma canadiense.

Mientras tanto en el cantón Santa Lucía se encuentra la presencia de heptacloro epóxido solo en punto 24 que sobrepasa el límite permisible. La concentración de 4,4'-DDT en este sector está por encima del máximo permisible en todos los puntos a excepción del punto 24. El lindano solo aparece en los puntos 23, 24, 25, 26, 27 y en todos estos excede el límite máximo permisible de la norma candiense de 0,94 ppb.

De manera general se puede observar que existe una presencia de heptacloro en todos los puntos y en todos estos su concentración supera el máximo permisible según la norma canadiense de 0,6 ppb, también se nota que casi no existe presencia de los pesticidas endrin y dieldrin, al contrario del 4,4'-DDE que no se lo encontró en ninguna muestra de sedimento, además el 4,4'-DDD se encuentra en concentraciones muy bajas logrando exceder el límite permisible únicamente en el punto 19.

Para finalizar en el análisis de los pesticidas organoclorados se realizaron extracciones con muestras del blanco fortificadas las mismas que se analizaron 3 veces cada una con el fin de realizar un control de calidad del análisis, determinando el porcentaje de recuperación y con esto ajustando los valores medidos. Realizando un promedio de cada uno de los valores se logró obtener una recuperación del 95,37% del analito.

4.3 Metales

Evaluando por cantones los metales se obtiene que en el sector de Balzar se puede observar que el cromo, mercurio y zinc poseen concentraciones similares en los primeros 5 puntos, además estos metales se encuentran en mayor proporción comparados al arsénico, cadmio, plomo, cobre y níquel que se encuentran a menos de 20 ppm. También se evidencia una concentración máxima de casi 80 ppm de mercurio en Balzar.

En el sector de Palestina se observa que el mercurio se encuentra en mayor proporción que el resto de metales, superándolos por casi el doble de su concentración, estos valores para mercurio poseen valores similares. Al igual que en el sector de Balzar, el arsénico, cadmio, plomo, cobre y níquel se encuentran en muy baja concentración.

Con respecto al sector de Santa Lucía se puede observar que en todos los puntos cada metal mantiene una concentración similar entre todos los puntos del sector Santa Lucía debido a que en este tramo, el río es mucho más amplio y se tiene mucha más área que produce una distribución uniforme. De igual manera que en los dos sectores anteriores se muestra que el mercurio es el metal en más alta concentración.

Individualmente se observa que la concentración de arsénico se mantiene en un rango de 1,4 a 3,9 ppm en todos los puntos del muestreo aunque se registra un declive en la concentración en los puntos 16 y 26 mostrando un valor de 1,7 ppm y 1,4 ppm respectivamente, sin embargo en ningún punto del muestreo se supera el máximo valor del límite permisible de 5,9 ppm establecido en la norma de calidad canadiense para sedimentos.

La concentración de cadmio en el sedimento se encuentra por debajo de 0,3 ppm y se observa que en los primeros 14 puntos la concentración de cadmio se mantiene sin superar los 0,05 ppm, sin embargo desde el punto 16 se mostró un crecimiento de la concentración con un valor promedio de 0,15 ppm, además en el punto 21 se alcanzó una concentración de 0,29 ppm pero sin superar el límite máximo permisible de 0,6 ppm de la norma canadiense.

En el cromo se logra determinar que los primeros 3 puntos y en el punto 5 los valores de concentraciones superan el límite máximo permisible de 37,3 ppm establecido por la norma canadiense para sedimentos; también a partir del punto 6 hasta el punto 27 se observa que la concentración se mantiene casi constante en un rango mínimo de 19 ppm y máximo de 36 ppm.

Con respecto a la concentración de cobre en los sedimentos del río Daule se encuentran que están en un rango de 7,24 a 18,5 ppm pero ningún punto sobrepasa el límite máximo permisible de la norma canadiense de 35,7 ppm.

La concentración de plomo en las muestra poseen poca variabilidad, encontrándose estas en un rango con un valor mínimo de 2,47 ppm y un valor máximo de 4,41 ppm; no obstante todos los puntos se encuentran muy por debajo del límite máximo permisible de la norma canadiense de 35 ppm mostrando un valor casi 7 veces menor al límite permisible.

Al igual que el plomo, el mercurio muestra una concentración similar en todos los puntos del muestreo en un rango de 50 a 90 ppm, y a pesar de que es el metal con más alta concentración de todos los metales analizados este no supera el límite máximo permisible de 170 ppm de la norma canadiense.

Los primeros 5 puntos presentan concentraciones altas de mercurio en comparación a los demás, también se evidencia que los primeros puntos tienen una concentración en un rango de 48,8 a 60,8 ppm; sin embargo estos valores son 2 veces menores que el limite permisible de 123 ppm según la norma canadiense.

Con respecto al níquel se evidencia que los 5 primeros puntos son de mayor concentración, además el punto 5 es el único de todos que supera el límite máximo permisible de 18 ppm de la norma canadiense seguido por los 4 primeros puntos que se encuentran muy cerca del valor.

Finalmente en un análisis total de metales y puntos muestreados se puede apreciar que los 5 primeros puntos son en los que se encuentran la mayor concentración de metales y con concentraciones cercanas al límite máximo permisible; también los puntos 1, 2,3 y 5 superan el límite máximo permisible en cromo y además el punto 5 también supera el máximo permisible en níquel. Una posible razón de esto puede deberse a la presencia de un punto de descarga de aguas residuales, aunque también la presencia del muelle del cantón puede significar una posible fuente de contaminación así como también las industrias cercanas.

4.4 Agua

La medición in situ del agua del río Arroyo valor de pH que siguen una tendencia constante entre un rango de 6,7 a 7,45; dicho rango de valores se encuentra dentro de los límites permisibles del TULSMA, rango de 5 a 9.

Con respecto a los nitritos en la muestra se encontró que los mismos están ubicados entre 2 a 42 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración, estos valores no llegan a superar el límite permisible de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ según TULSMA.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se identificó mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de captura de electrones los distintos tipos de compuestos organoclorados; pesticidas y Aroclor; con la ejecución de un método validado.
- Se logró cuantificar las concentraciones de los compuestos organoclorados y metales con un r^2 promedio de 0,998, correspondiente a sus curvas de calibración.
- Se determinó la existencia de una concentración mayoritaria del Aroclor 1242 en el sedimento; además se encontró que el único punto que supera la normativa canadiense es el 11, seguido del 21; el mismo que se encuentra cerca el límite (60ppb).
- Se determinó que existe contaminación de pesticidas heptacloro, heptacloro epóxido y 4,4'-DDT en el sedimento ya que sus valores de concentración superan los límites establecidos por la norma canadiense de calidad de sedimentos.
- Se encontraron concentraciones que superan al límite permisible según la norma canadiense en los puntos 1,2, 3 y 5 con respecto al cromo y en el punto 5 con respecto al níquel.

5.2 RECOMENDACIONES

- Utilizar otros tipos de métodos de extracción diferentes al sólido- líquido que permita una mejor extracción y que minimice pérdidas.
- Prolongar el tiempo de agitación con el sonicador de tal manera que exista un mayor tiempo de contacto de la muestra con el solvente.

REFERENCIAS

- Anne M. HANSEN, & Arturo Hernández. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista internacional de contaminación ambiental*.
- APHA;AWWA;WEF. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. (M. A. Franson, Ed.) Madrid, España: Díaz de Santos.
- ASTM DR4059. (2010). *Standard Test Method for Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Isolating Líquids by Gas Chromatography*.
- Carpenter, D. O. (Enero de 2006). Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Routes of Exposure and Effects on Human Health. *Reviews on enviromental health*, 21(1), 2-24.
- CCME. (2014). *Canadian Council of Ministers of the Enviroment*. Recuperado el 2017, de <http://www.ccme.ca/index.html>
- EPA. (07 de 09 de 2016). *United States Enviromental Protection Agency (EPA)*. Recuperado el 2017, de <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>
- Eur-Lex. (03 de 04 de 2015). *Eur-Lex*. Obtenido de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=LEGISSUM:l21279>
- Gobierno de España. (03 de 2017). *Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente*. Recuperado el 07 de 2017, de <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/>
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). (2009). *Determinación de Plaguicidas Organoclorados en aguas por cromatografía de gases y detector de captura electrónica*. Colombia.
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM). (2012). *DETERMINACIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS(PCB) EN SUELOS Y*

SEDIMENTOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES.

- Kannan, K., Maruyas, K., & Tanabe, S. (1997). Distribution and Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Soil and Sediments from a Superfund Site Contaminated with Aroclor 1268. *Environmental Science Technology*.
- Kucewicz, W. P. (2005). *THE PUBLIC HEALTH IMPLICATIONS OF POLYCHLORINATED*. Paper, American Council on Science and Health, New York.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental* (Primera ed.). (D. M. Bazúa, Ed.) Distrito Federal, México: Reverté.
- Ministerio del ambiente. (10 de 2012). *Ministerio del ambiente- Proyecto COP's*. Recuperado el 07 de 2017, de <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/10/cops.pdf>
- Monteros Guerrero, A., & Salvador Sarauz, S. (2015). *PANORAMA AGROECONÓMICO DEL ECUADOR UNA VISIÓN DEL 2015*. Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca, Dirección de Análisis y Procesamiento de la Información , Quito.
- Morsea, D., KlassonWehler, E., Wesseling, W., Koeman, J., & Brouwer, A. (1996). Alterations in Rat Brain Thyroid Hormone Status Following Pre- and Postnatal Exposure to Polychlorinated Biphenyls (Aroclor 1254). *El Sevier*.
- Pozo, K., Barral, R., Urrutia, R., Cisternas, M., Pacheco , P., & Focardi. (2001). Plaguicidas organoclorados persistentes en sedimentos en 3 lagos costeros y un lago andino de Chile central. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*.
- Sanja Sakan, B. O. (2017). Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 91-100.
- Santana, L. (2014). *CARACTERIZACIÓN FÍSICO, QUÍMICA Y ECOTOXICOLÓGICA DE SEDIMENTOS PROVENIENTES DE CUATRO SITIOS DEL RIO DAULE*. Tesis de Grado, ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL, Ciencias Químicas y Ambientales, Guayaquil.

- Schulz, D., Gert , P., & Duinker, J. (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science Technology*.
- Sociedad Mexicana de Toxicología. (1997). Compuestos orgánicos persistentes. En L. A. Albert, *Introducción a la toxicología ambiental* (págs. 333-357). Jalapa.
- Song Cui, Q. F.-F.-x.-l.-l. (2016). Spatial-temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: Effects of PCB elimination policy and reverse management framework. *Marine Pollution Bulletin*, 109-118.
- STOCKHOLM CONVENTION. (2015). *STOCKHOLM CONVENTION-Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants*. Recuperado el 2017, de <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- United States Environmental Protection Agency (EPA). (13 de 02 de 2017). *United States Environmental Protection Agency*. Recuperado el 2017, de <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- Waliszewski, S., & Infanzón, R. (2003). Diferencias en concentración de plaguicidas organoclorados persistentes en suelo, paja y granos de trigo. *Revista internacional de contaminación ambiental*.
- World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen. (2000). En F. Theakston (Ed.), *Air Quality Guidelines for Europe* (Segunda ed., págs. 97-100). Dinamarca.

GLOSARIOS DE TÉRMINOS

Adhesión	Acción de adherir, pegar una cosa generalmente con el uso de una sustancia.
Aislante eléctrico	Material que corta el paso de la electricidad.
Biotransformación	Transformación de una sustancia química por parte de un organismo vivo.
Cadena trófica	Esquema descriptivo de la transferencia de sustancias entre diferentes especies.
Cromatografía	Técnica de separación de compuestos de una mezcla
Extracción	Acción de extraer, sacar una cosa contenida de otra
Degradación	Acción de degradar, desgastar cualidades o propiedades de algo.
Implicaciones	Oposición a términos.
Lipofilicidad	Afición por los lípidos y grasas.
Mitigación	Acción de mitigar, aplacar o disminuir algo.
Persistencia	Acción de persistir, mantenerse constante en algo.
Pesticida	Sustancia orgánica que sirve para eliminar plagas o plagas
Polaridad	Propiedad de acumularse en los polos de un cuerpo.
Sedimentos	Conjunto de partículas sólidas ubicadas en el fondo de un río
Sintético	Producido de manera industrial
Volatilidad	Facilidad de un líquido en pasar a su fase vapor.

APÉNDICES O ANEXOS

Apéndice A: Fotografías



Fig. A1. GPS marca garmin



Fig. A2. Multiparámetros marca Thermo Scientific



Fig. A3. Celda de espectrofotómetro HACH



Fig. A4. Muestreo de sedimentos usando un bote



Fig. A5. Cromatógrafo de gases marca Thermo Sientific

Apéndice B: Resultados de las mediciones in situ

Tabla B.1. Resultados de las pruebas realizadas al agua en el momento del muestreo

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (uS/cm)
1	26,3	7,35	81,1
2	26,6	7,07	82,2
3	26,8	7,03	81,2
4	26,8	7,4	81,1
5	26,9	7	80
6	26,9	6,97	103,9
7	27,5	6,97	106,6
8	26,9	6,81	107,1
9	26,8	7,7	103,5
10	27,1	6,94	109
11	26,2	6,88	111,8
12	26,2	6,96	120,8
13	26,2	6,7	121,9
14	26,2	6,9	120,9
15	26,2	7,15	166
16	26,3	7,14	166,5
17	26,3	7,13	167
18	26,2	7,04	157,9
19	26,1	7,19	159,2
20	26,1	7,16	156,9
21	26,6	7,28	158
22	26,2	7,26	158,1
23	26,3	7,37	158,4
24	26,3	7,26	160,1
25	26,4	7,39	160,8
26	26,5	7,45	162,3
27	26,6	7,45	164,8

Apéndice C: Procedimientos de los Kits para muestras de agua

7.75869.0004-xxxxxxx.msp.
December 2013

1.14752.0001
1.14752.0002

Spectroquant®
Ammonium Test

NH₄⁺

1. Method

Ammonium nitrogen (NH₄-N) occurs partly in the form of ammonium ions and partly as ammonia. A pH-dependent equilibrium exists between the two forms. In strongly alkaline solution ammonium nitrogen is present almost entirely as ammonia, which reacts with a chlorinating agent to form monochloramine. This in turn reacts with thymol to form a blue indophenol derivative that is determined photometrically. Due to the intrinsic yellow coloration of the reagent blank, the measurement solution is yellow-green to green in color.
The method is analogous to EPA 350.1, APHA 4500-NH₃ F, ISO 7150-1, and DIN 38406-5.

2. Measuring range and number of determinations

Cell mm	Measuring range		Number of determinations
	mg/l NH ₄ -N	mg/l NH ₄ ⁺	
50	0.010 - 0.500	0.013 - 0.644	250 (Cat. No. 1.14752.0002) or 500 (Cat. No. 1.14752.0001)
20	0.03 - 1.50	0.04 - 1.93	
10	0.05 - 3.00	0.06 - 3.86	

3. Applications

This test measures both ammonium ions and dissolved ammonia.

Sample material:
 Groundwater and surface water, drinking water
 Seawater¹⁾
 Wastewater
 Aquarium water
 Nutrient solutions for fertilization
 Soils and food after appropriate sample pretreatment
 (Applications see the website)

¹⁾ To determine the concentration of ammonium in seawater 0.1 ml of sodium hydroxide solution 5 mol/l must be added after the addition of reagent NH₄-1. Subsequently proceed as described in section 7 ("Procedure").

4. Influence of foreign substances

This was checked in solutions containing 2 and 0 mg/l NH₄-N. The determination is not yet interfered with up to the concentrations of foreign substances given in the table.

Concentrations of foreign substances in mg/l or %					
Al ³⁺	1000	Mg ²⁺	100	EDTA	500
Ca ²⁺	1000	Mn ²⁺	10	Primary amines ¹⁾	0
Cd ²⁺	100	Ni ²⁺	100	Secondary amines ²⁾	0
CN ⁻	1	NO ₂ ⁻	100	Surfactants ³⁾	500
Cr ³⁺	100	Pb ²⁺	1000	Na-acetate	10 %
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1000	PO ₄ ³⁻	100	NaCl	10 %
Cu ²⁺	10	S ²⁻	1	NaNO ₃	20 %
F ⁻	100	SiO ₃ ²⁻	500	Na ₂ SO ₄	20 %
Fe ³⁺	100	Zn ²⁺	100		
Hg ²⁺	100				

Reducing agents interfere with the determination.
¹⁾ tested with methylamine
²⁾ tested with dimethylamine
³⁾ tested with nonionic, cationic, and anionic surfactants

5. Reagents and auxiliaries

Please note the warnings on the packaging materials!

The test reagents are stable up to the date stated on the pack when stored closed at +15 to +25 °C.

Package contents:
 Reagent NH₄-1: 1 bottle
 Reagent NH₄-2: 2 bottles (Cat. No. 1.14752.0002) or
 3 bottles (Cat. No. 1.14752.0001)
 Reagent NH₄-3: 1 bottle
 1 AutoSelector

Other reagents and accessories:
 Sodium hydroxide solution 1.000 l Combi-Titrisol® 5 mol/l, Cat. No. 109913
 MColorpHast™ Universal indicator strips pH 0 - 14, Cat. No. 109535
 Sodium hydroxide solution 1 mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109137
 Sulfuric acid 0.5 mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109072
 Spectroquant® CombiCheck 50, Cat. No. 114695
 Ammonium standard solution CRM, 0.400 mg/l NH₄-N, Cat. No. 125022
 Ammonium standard solution CRM, 1.00 mg/l NH₄-N, Cat. No. 125023
 Ammonium standard solution CRM, 2.00 mg/l NH₄-N, Cat. No. 125024

Pipettes for pipetting volumes of 0.60 and 5.0 ml
 Rectangular cells 10, 20, and 50 mm (2 of each), Cat. Nos. 114946, 114947, and 114944
 Semi-microcells 50 mm (2 pcs), Cat. No. 173502

6. Preparation

- Rinse glassware ammonium-free with distilled water. **Do not use detergent!**
- Analyze immediately after sampling.
- The pH must be within the range 4 - 13.** Adjust, if necessary, with sodium hydroxide solution or sulfuric acid.
- Filter turbid samples.

7. Procedure

Pretreated sample (20 - 30 °C)	5.0 ml	Pipette into a test tube.
Reagent NH ₄ -1 (20 - 30 °C)	0.60 ml	Add with pipette and mix.
Reagent NH ₄ -2	1 level blue microspoon (in the cap of the NH ₄ -2 bottle)	Add and shake vigorously until the reagent is completely dissolved.
Leave to stand for 5 min (reaction time A).		
Reagent NH ₄ -3	4 drops ¹⁾	Add and mix.
Leave to stand for 5 min (reaction time B), then fill the sample into the cell, and measure in the photometer.		

¹⁾ Hold the bottle vertically while adding the reagent!

For measurement in the 50-mm cell both the sample volume as well as the quantities of reagents NH₄-1, NH₄-2, and NH₄-3 must be doubled. Alternatively, the semi-microcell Cat. No. 173502 can be used.

Notes on the measurement:

- Certain photometers may require a blank** (preparation as per measurement sample, but with distilled water instead of sample).
- For photometric measurement the cells must be clean. Wipe, if necessary, with a clean dry cloth.
- Measurement of turbid solutions yields false-high readings.
- Ammonium-free samples turn yellow on addition of reagent NH₄-3.
- The pH of the measurement solution must be approx. 12.5.
- The color of the measurement solution remains stable for at least 60 min after the end of the reaction time B stated above.
- In the event of ammonium concentrations exceeding 100 mg/l, other reaction products are formed and false-low readings are yielded. In such cases it is advisable to conduct a plausibility check of the measurement results by diluting the sample (1:10, 1:100).

8. Analytical quality assurance

recommended before each measurement series

To check the photometric measurement system (test reagent, measurement device, handling) and the mode of working, the ammonium standard solutions CRM, 0.400 mg/l NH₄-N (Cat. No. 125022), 1.00 mg/l NH₄-N (Cat. No. 125023), and 2.00 mg/l NH₄-N (Cat. No. 125024) or Spectroquant® CombiCheck 50 can be used. Besides a **standard solution** with 1.00 mg/l NH₄-N, CombiCheck 50 also contains an **addition solution** for determining sample-dependent interferences (matrix effects).
 Additional notes see under www.qa-test-kits.com.

Characteristic quality data:
 In the production control, the following data were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 (10-mm cell):

Standard deviation of the method (mg/l NH ₄ -N)	± 0.023
Coefficient of variation of the method (%)	± 1.5
Confidence interval (mg/l NH ₄ -N)	± 0.06
Number of lots	40

Characteristic data of the procedure:

	Measuring range mg/l NH ₄ -N	
	0.010 - 0.500	0.05 - 3.00
Sensitivity: Absorbance 0,010 A corresponds to (mg/l NH ₄ -N)	0.002	0.01
Accuracy of a measurement value (mg/l NH ₄ -N)	max. ± 0.016	max. ± 0.08

For quality and batch certificates for Spectroquant® test kits see the website.

9. Notes

- Reclose the reagent bottles immediately after use.
- Information on disposal can be obtained at www.disposal-test-kits.com.**

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany,
 Tel. +49(0)6151 72-2440
www.analytical-test-kits.com
 EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road,
 Billerica, MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-4321

M

Fig. C1. Procedimiento del Kit Merck para Amonio

1.09713.0001
1.09713.0002

**Spectroquant®
Test Nitratos**



1. Método

En solución sulfúrica y fosfórica los iones nitrato forman con 2,6-dimetilfenol (DMP) el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina fotométricamente. **El procedimiento es análogo a DIN 38405-9.**

2. Intervalo de medida y número de determinaciones

Cubeta mm	Intervalo de medida		Número de determinaciones
	mg/l de NO ₃ -N ¹⁾	mg/l de NO ₃ ⁻	
50	0,10 - 5,00	0,4 - 22,1	100 (art. 1.09713.0001)
20	0,5 - 12,5	2,2 - 55,3	o
10	1,0 - 25,0	4,4 - 110,7	250 (art. 1.09713.0002)

¹⁾ N de nitrato

Datos de programación para determinados fotómetros / espectrofotómetros, ver www.service-test-kits.com.

3. Campo de aplicaciones

El test no es adecuado para aguas con contenidos de cloruro superiores a 1000 mg/l y valores de DQO superiores a 500 mg/l.

Materiales de las muestras:

- Aguas subterráneas, potables y superficiales
 - Aguas de manantial y de pozo
 - Aguas minerales
 - Aguas residuales y industriales
 - Suelos y fertilizantes tras preparación apropiada de la muestra
- El test **no es adecuado** para agua de mar.

4. Influencia de sustancias extrañas

Ésta se comprobó de forma individual en soluciones con 10 y con 0 mg/l de NO₃-N. Hasta las concentraciones de sustancias extrañas indicadas en la tabla la determinación todavía no es interferida. No se han controlado efectos acumulativos; sin embargo, éstos no pueden ser excluidos.

Concentración de sustancias extrañas en mg/l o en %			
Al ³⁺	1000	Hg ²⁺	100
Ca ²⁺	500	Mg ²⁺	1000
Co ²⁺	250	Mn ²⁺	1000
Cl ⁻	1000	NH ₄ ⁺	1000
CN ⁻	100	NI ²⁺	500
Cr ³⁺	500	NO ₂ ⁻	5 ¹⁾
Cr ₂ O ₇ ²⁻	50	Pb ²⁺	100
Cu ²⁺	500	PO ₄ ³⁻	1000
F ⁻	1000	SiO ₃ ²⁻	500
Fe ³⁺	100	Zn ²⁺	1000
		Tensioactivos ²⁾	1000
		DQO (K-hidrogeno-ftalato)	500
		Sustancias orgánicas (glucosa)	500
		Na-acetato	25%
		NaCl	0,2%
		Na ₂ SO ₄	25%

¹⁾ En caso de concentraciones más elevadas eliminar los iones nitrato según el apartado 6.
²⁾ ensayado con tensioactivos no iónicos, catiónicos y aniónicos

5. Reactivos y auxiliares

¡Tener en cuenta las advertencias de peligro que se encuentran en los diferentes componentes del envase!
Los reactivos del test son utilizables hasta la fecha indicada en el envase si se conservan cerrados entre +15 y +25 °C.

Contenido del envase:

- 1 frasco de reactivo NO₃-1
- 1 frasco de reactivo NO₃-2
- 1 AutoSelector

Otros reactivos y accesorios:

- MQuant™ Test Cloruros, art. 110079, intervalo de medida 500 - >3000 mg/l de Cl⁻
- MQuant™ Test Nitritos, art. 110007, intervalo de medida 2 - 80 mg/l de NO₂⁻ (0,6 - 24 mg/l de NO₂-N)
- Ácido amidossulfúrico para análisis EMSURE®, art. 100103
- MColorpHast™ Tiras indicadoras del pH pH 0 - 6,0, art. 109531
- Ácido sulfúrico 25 % para análisis EMSURE®, art. 100716
- MQuant™ Test Nitratos, art. 110020, intervalo de medida 10 - 500 mg/l de NO₃⁻ (2,3 - 113 mg/l de NO₃-N)
- Spectroquant® CombiCheck 10, art. 114676
- Spectroquant® CombiCheck 20, art. 114675
- Nitratos - solución patrón CRM, 0,500 mg/l de NO₃-N, art. 125036
- Nitratos - solución patrón CRM, 2,50 mg/l de NO₃-N, art. 125037
- Nitratos - solución patrón CRM, 15,0 mg/l de NO₃-N, art. 125038
- Nitratos - solución patrón CRM, 1,00 mg/l de NO₃⁻, art. 132240
- Nitratos - solución patrón CRM, 10,0 mg/l de NO₃⁻, art. 132241
- Nitratos - solución patrón CRM, 50,0 mg/l de NO₃⁻, art. 132242
- Cubetas vacías 16 mm con tapa roscada (25 unidades), art. 114724
- Pipetas para volúmenes de pipeteo de 0,50 y de 4,0 ml
- Cubetas rectangulares 10, 20 y 50 mm (2 unidades de cada tipo), art. 114946, 114947 y 114944
- Cubetas semimicro 50 mm (2 unidades), art. 173502

6. Preparación

- Analizar las muestras inmediatamente después de la toma de muestras.
- Comprobar el contenido de cloruros con el test Cloruros MQuant™. Las muestras con más de 1000 mg/l de Cl⁻ deben diluirse con agua destilada.
- Comprobar el contenido de nitritos con el test Nitritos MQuant™. Si es necesario, eliminar los iones nitrato interferentes (las cantidades indicadas son válidas para contenidos en nitritos hasta 50 mg/l): Añadir aprox. 50 mg de ácido amidossulfúrico a 10 ml de la muestra y disolver. **El valor del pH de esta solución debe encontrarse en el intervalo 1 - 3.** Si es necesario, ajustar con ácido sulfúrico.
- Comprobar el contenido de nitratos con el test Nitratos MQuant™. Las muestras con más de 25,0 mg/l de NO₃-N (110,7 mg/l de NO₃⁻) deben diluirse con agua destilada.
- Filtrar las muestras turbias.

7. Técnica

Reactivo NO ₃ -1	4,0 ml	Pipetear en un tubo de ensayo ¹⁾ seco.
Muestra preparada (5 - 25 °C)	0,50 ml	Añadir con pipeta. ¡No mezclar!
Reactivo NO ₃ -2	0,50 ml	Añadir con pipeta (gafas protectoras! ¡la mezcla se calienta!) y mezclar, agarrando el tubo sólo por la parte superior .

Dejar en reposo la solución de reacción caliente durante 10 minutos (tiempo de reacción). ¡No refrigerar con agua fría!
Introducir la muestra de medición en la cubeta rectangular y medir en el fotómetro.

¹⁾ Se recomienda utilizar cubetas vacías art. 114724 que pueden cerrarse con tapas rosca-das. Así es posible mezclar sin peligro.

Para la medición en la cubeta de 50 mm deben duplicarse el volumen de la muestra y las cantidades de los reactivos NO₃-1 y NO₃-2. En su lugar puede usarse la cubeta semimicro art. 173502. Se recomienda medir contra una muestra en blanco de preparación propia (preparación como la muestra de medición, pero con agua destilada en lugar de la muestra) para aumentar de esta manera la exactitud. Configurar el fotómetro para medición de muestra en blanco. Configurar el fotómetro para la medición del blanco.

Notas sobre la medición:

- Ciertos fotómetros exigen una muestra en blanco (preparación como la muestra de medición, pero con agua destilada en lugar de la muestra).
- Para la medición fotométrica las cubetas deben estar limpias. Si es necesario, limpiarlas con un paño seco y limpio.
- Las turbideces después de acabada la reacción dan como resultado valores falsamente elevados.
- El color de la solución de medición permanece estable 30 minutos después de transcurrido el tiempo de reacción antes indicado. (Al cabo de 60 minutos el valor de medición habría aumentado en un 5 %.)

8. Aseguramiento analítico de la calidad

se recomienda antes de cada serie de mediciones
Para comprobar el sistema fotométrico de medición (reactivo del test, dispositivo de medición, manipulación) y el modo de trabajo pueden usarse las soluciones patrón de nitratos, CRM, 0,500 mg/l de NO₃-N (art. 125036), 2,50 mg/l de NO₃-N (art. 125037) y 15,0 mg/l de NO₃-N (art. 125038), 1,00 mg/l de NO₂⁻ (art. 132240), 10,0 mg/l de NO₂⁻ (art. 132241) y 50,0 mg/l de NO₂⁻ (art. 132242) o el CombiCheck 10 y 20 Spectroquant®. Además de una **solución patrón** con 2,50 mg/l de NO₂⁻ (CombiCheck 10) o resp. 9,0 mg/l de NO₂⁻ (CombiCheck 20), estos artículos contienen también una **solución de adición** para determinar las interferencias dependientes de la muestra (**efectos de matriz**).
Notas adicionales, ver bajo www.qa-test-kits.com.

Datos característicos de la calidad:

En el control de producción se determinaron los siguientes datos según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 (cubeta de 10 mm):

Desviación estándar del procedimiento (mg/l de NO ₃ -N)	± 0,10
Coefficiente de variación del procedimiento (%)	± 0,81
Intervalo de confianza (mg/l de NO ₃ -N)	± 0,3
Número de lotes	34

Datos característicos del procedimiento:

	Intervalo de medida mg/l de NO ₃ -N	
	0,10 - 5,00	1,0 - 25,0
Sensibilidad: Absorbancia 0,010 A corresponde a (mg/l de NO ₃ -N)	0,04	0,2
Exactitud de un valor de medición (mg/l de NO ₃ -N)	máx. ± 0,11	máx. ± 0,6

Certificados de calidad y de lote para los tests Spectroquant®, ver sitio web.

9. Notas

- Cerrar de nuevo inmediatamente los frascos tras la toma de los reactivos.
- Podrá pedirse información sobre los procedimientos de eliminación en www.disposal-test-kits.com.**

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany.
Tel. +49(0)6151 72-2440
www.analytical-test-kits.com

EMD Millipore Corporation, 290 Concord Road,
Billerica, MA 01821, USA, Tel. +1-978-715-4321



Fig. C2. Procedimiento del Kit Merck para Nitratos

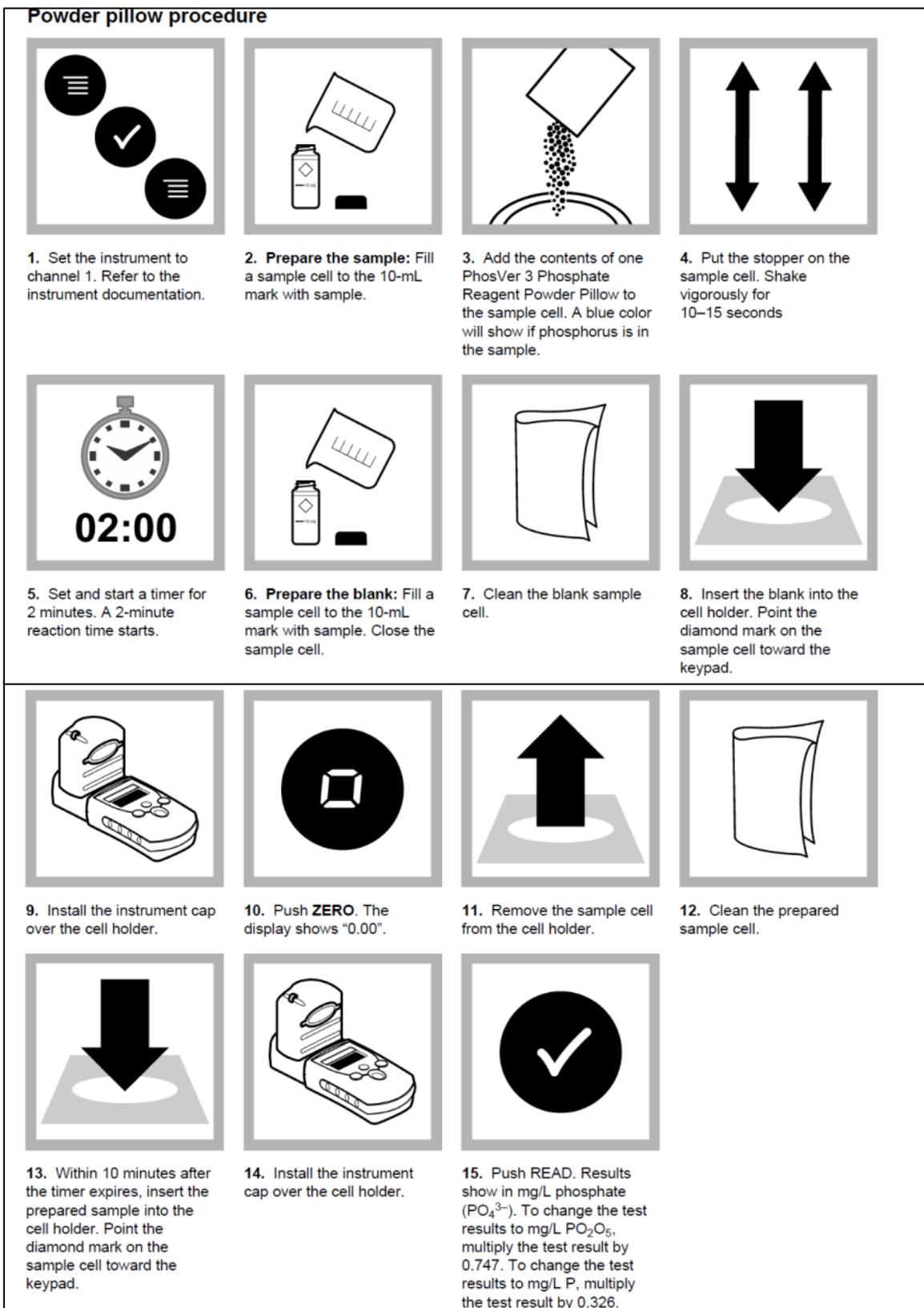
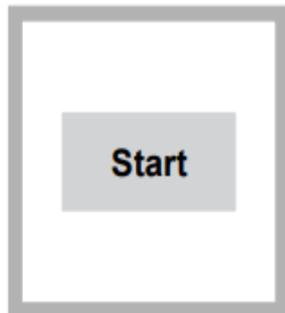


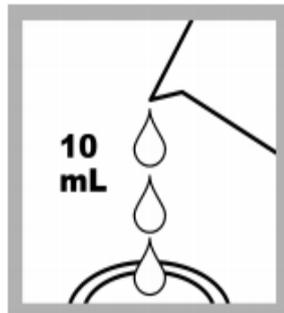
Fig. C3. Procedimiento del Kit Hach para Fosfatos

Powder pillow procedure

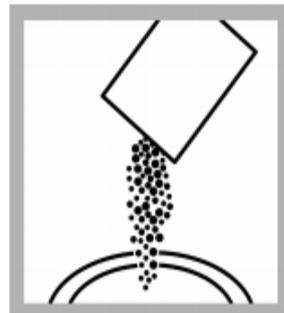


1. Start program **371 N, Nitrite LR PP**. For information about sample cells, adapters or light shields, refer to [Instrument-specific information](#) on page 1.

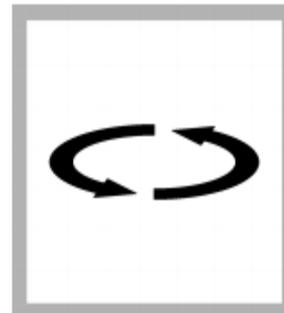
Note: Although the program name can be different between instruments, the program number does not change.



2. **Prepare the sample:** Fill a sample cell with 10 mL of sample.



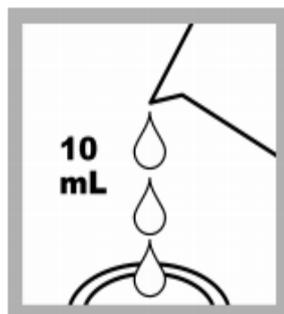
3. Add the contents of one NitriVer 3 Reagent Powder Pillow.



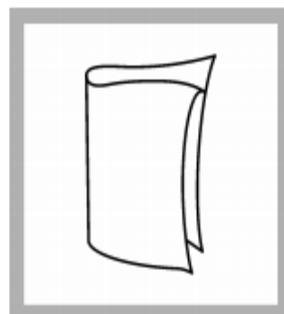
4. Swirl to mix. A pink color shows if nitrite is present in the sample.



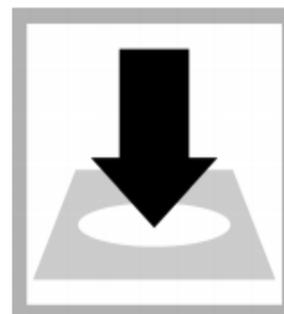
5. Start the instrument timer. A 20-minute reaction time starts.



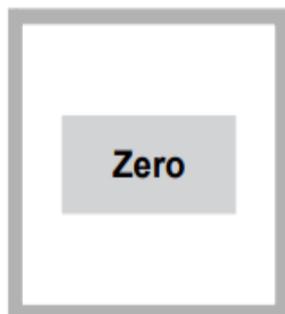
6. **Prepare the blank:** When the timer expires, fill a second sample cell with 10 mL of sample.



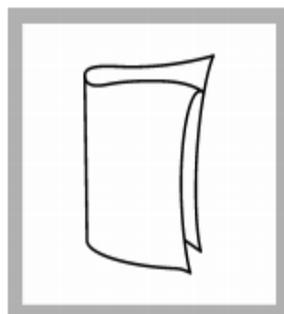
7. Clean the blank sample cell.



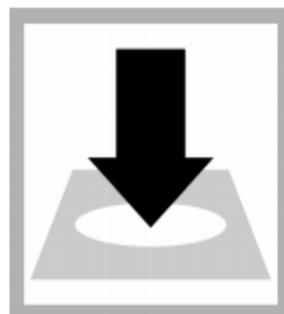
8. Insert the blank into the cell holder.



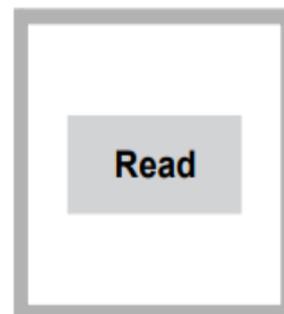
9. Push **ZERO**. The display shows 0.000 mg/L NO_2^- -N.



10. Clean the prepared sample cell.



11. Insert the prepared sample into the cell holder.



12. Push **READ**. Results show in mg/L NO_2^- -N.

Fig. C4. Procedimiento del Kit Hach para Nitritos

Apéndice D: Mapas con los resultados de los análisis

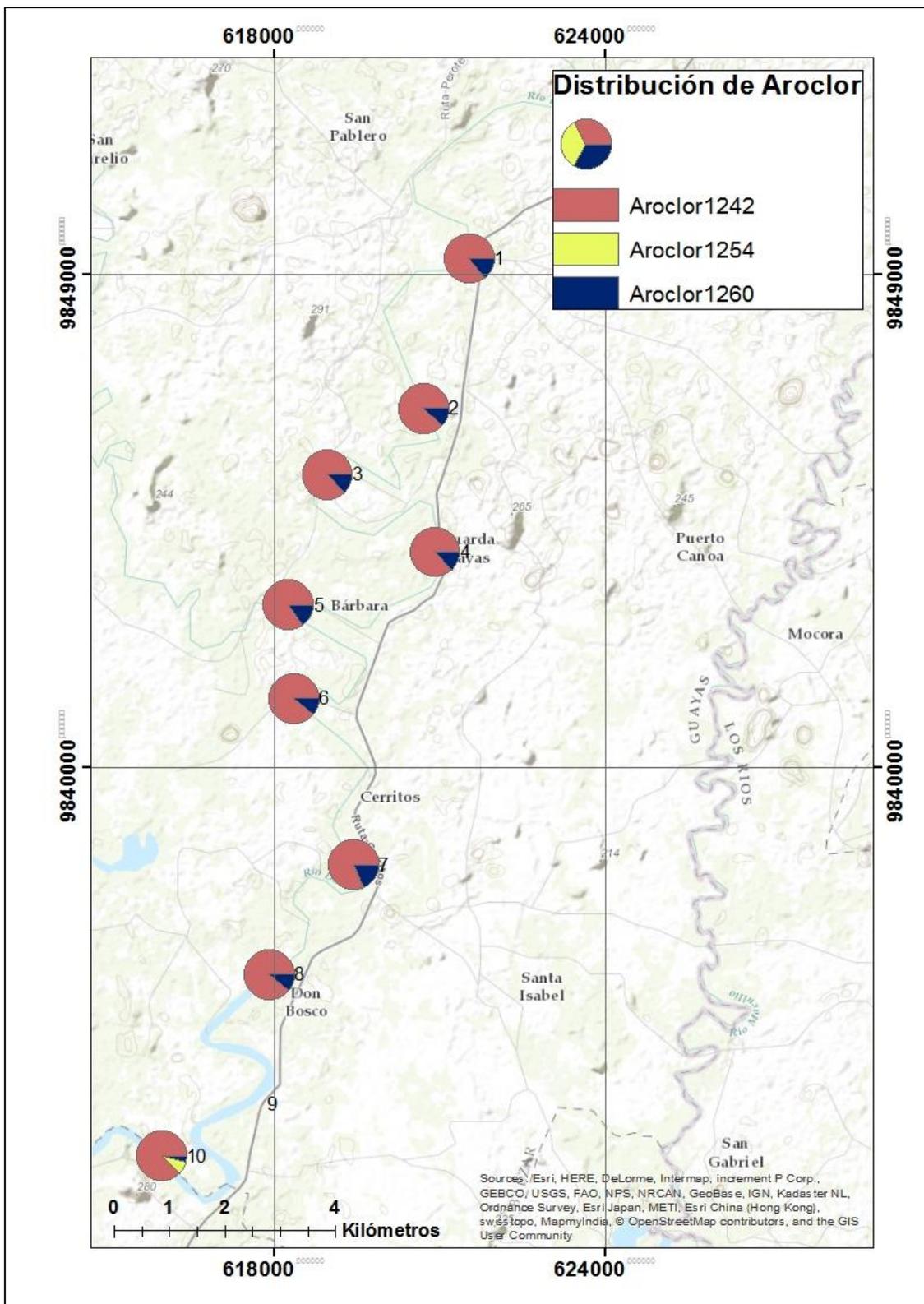


Fig. D1. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Balzar

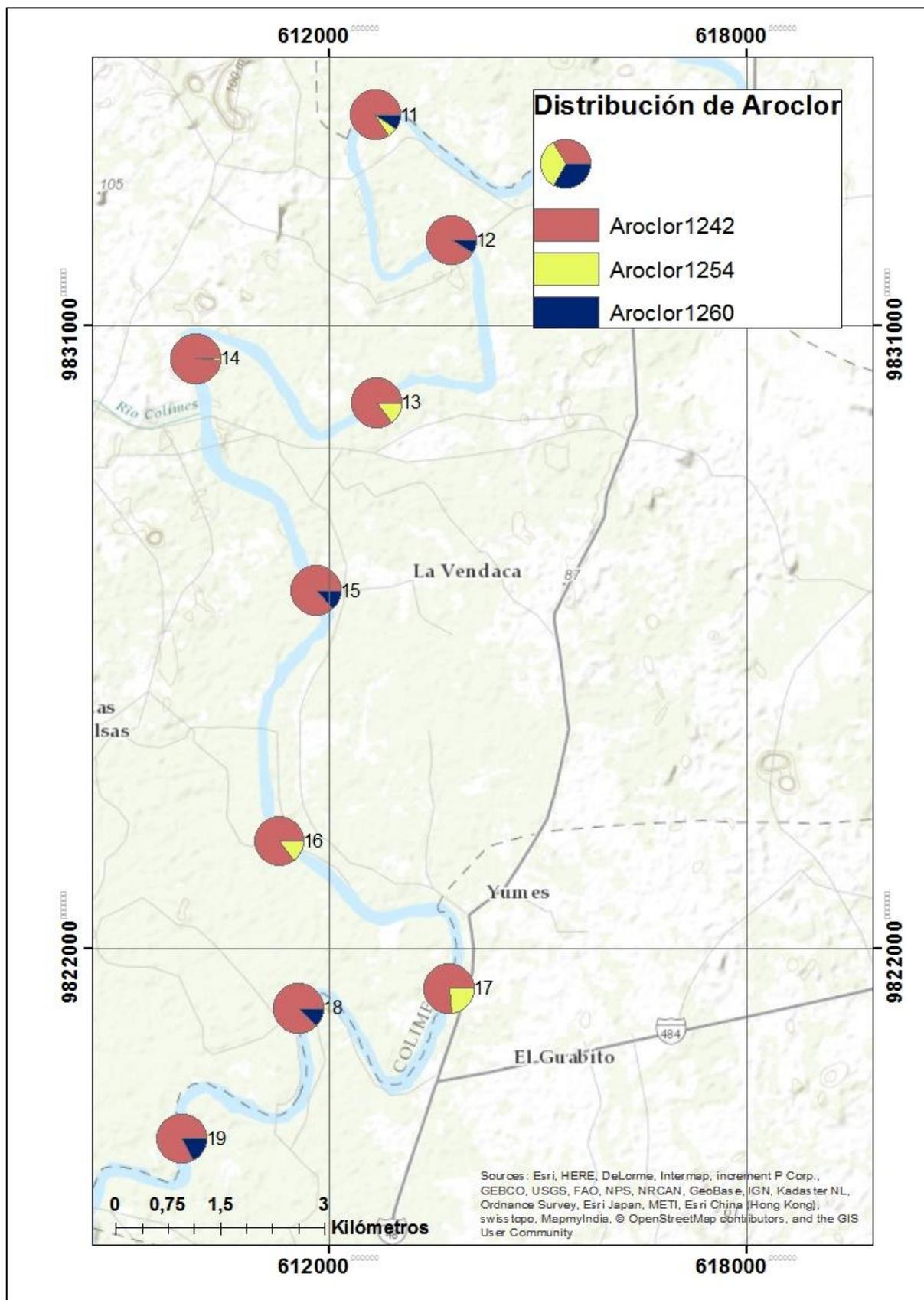


Fig. D2. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Palestina

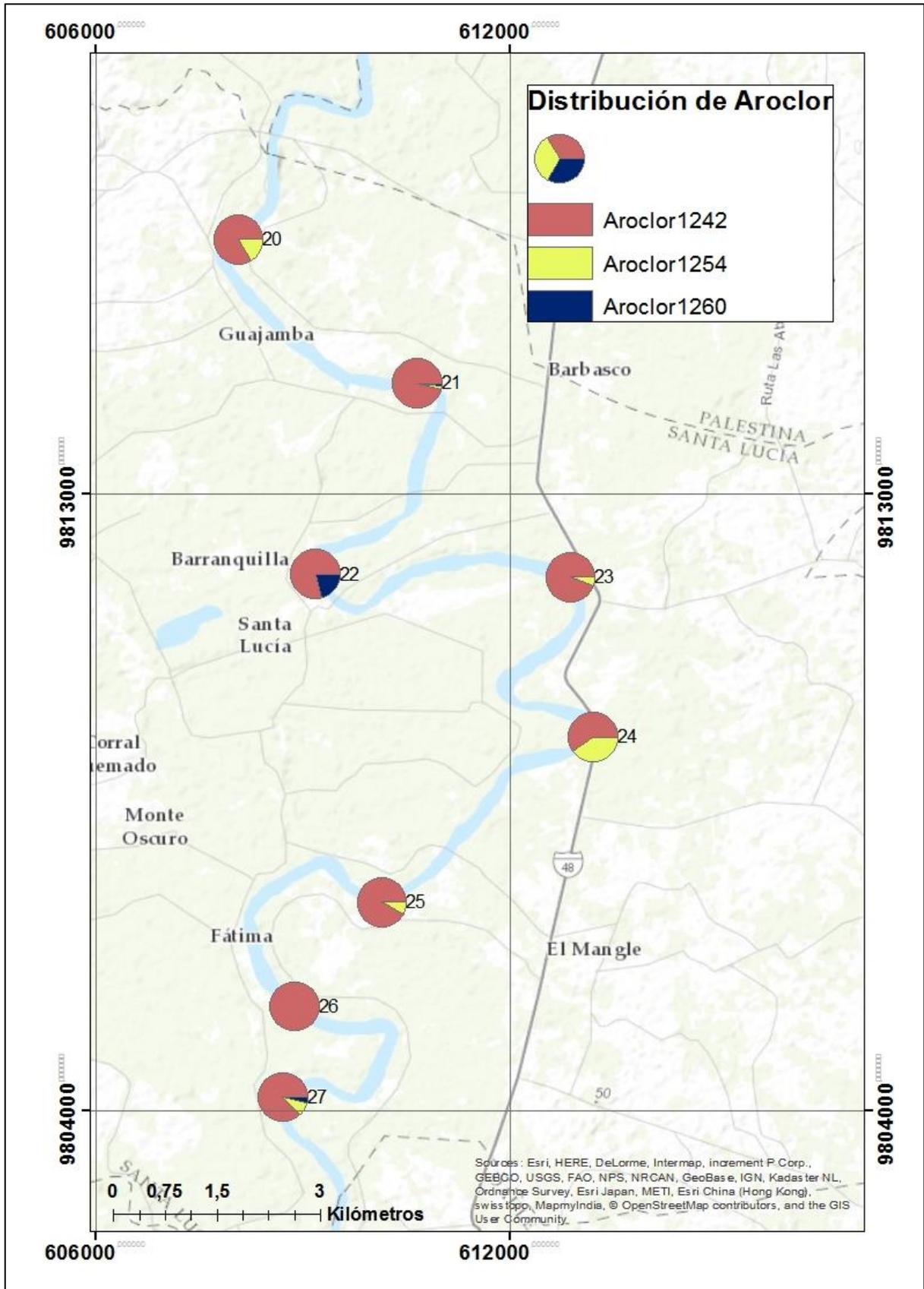


Fig. D3. Distribución de Aroclor 1242, 1254 y 1260 – cantón Santa Lucía

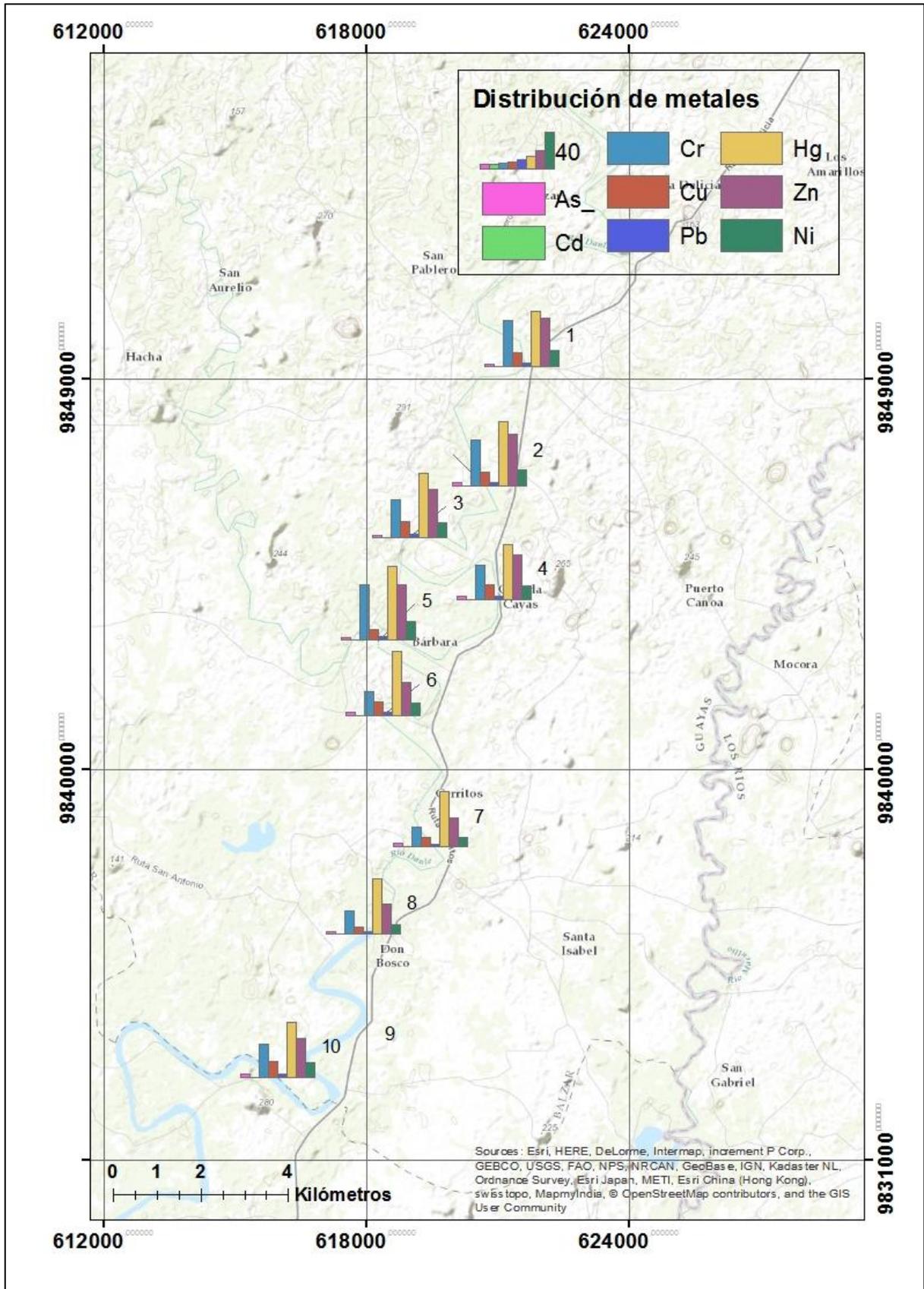


Fig. D4. Distribución de metales – cantón Balzar

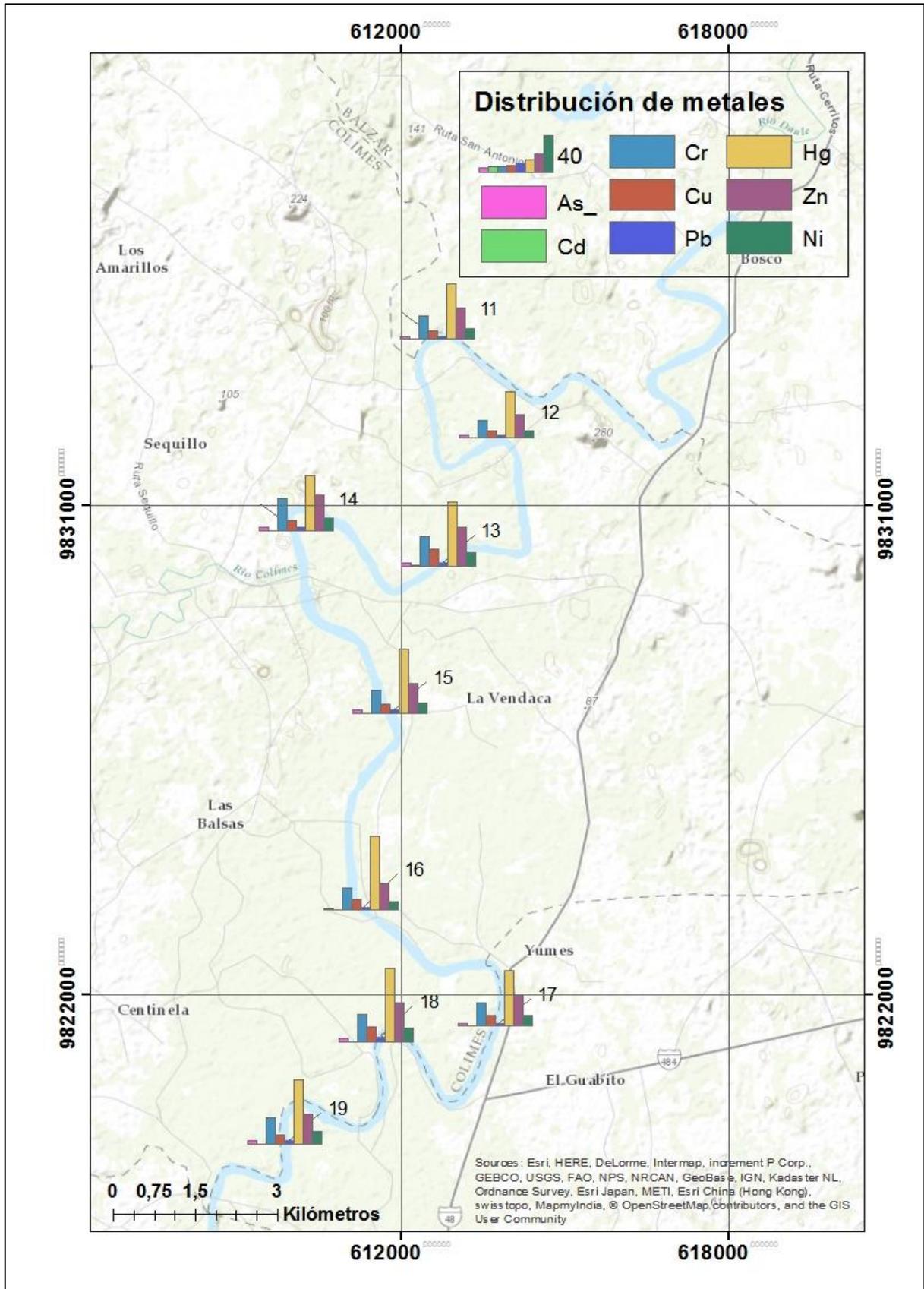


Fig. D5. Distribución de metales – cantón Palestina

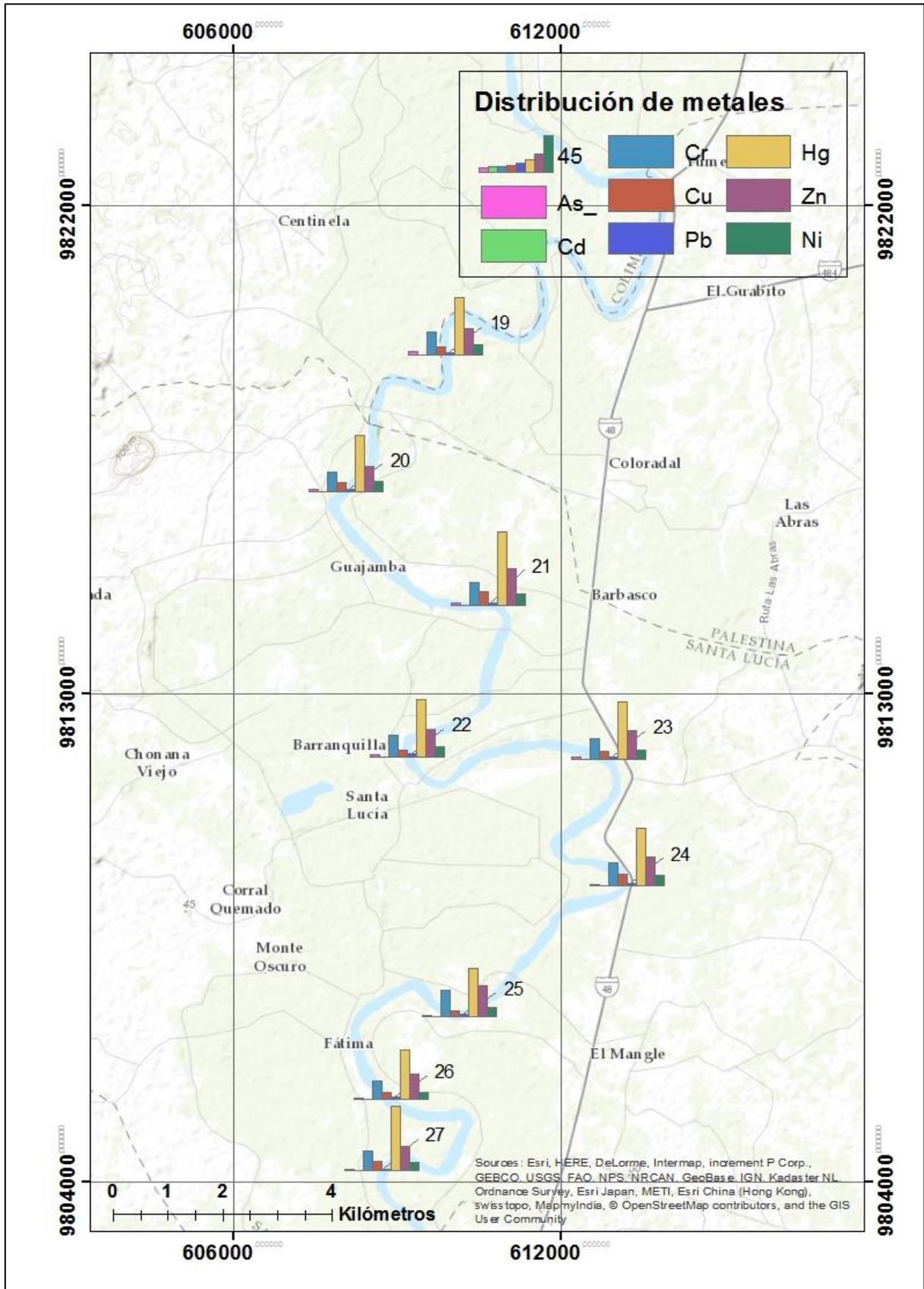


Fig. D6. Distribución de metales – cantón Santa Lucía

Apéndice E: Certificado de análisis de metales

Quality Analysis ...



Innovative Technologies

Date Submitted: 17-Jul-17
Invoice No.: A17-07262
Invoice Date: 26-Jul-17
Your Reference:

Escuela Superior Politécnica del Litoral
Km 30.5 v Perimetral
Campus Prosperina Gustavo Galindo
Guayaquil
Ecuador

ATTN: Olga Gonzalez

CERTIFICATE OF ANALYSIS

26 Pulp samples were submitted for analysis.

The following analytical package(s) were requested:

Code UT-1-0.5g Aqua Regia ICP/MS

REPORT A17-07262

This report may be reproduced without our consent. If only selected portions of the report are reproduced, permission must be obtained. If no instructions were given at time of sample submittal regarding excess material, it will be discarded within 90 days of this report. Our liability is limited solely to the analytical cost of these analyses. Test results are representative only of material submitted for analysis.

Notes:

Assays are recommended for values above the upper limit. The Au from AR-MS is only semi-quantitative. For accurate Au data, fire assay is recommended.

CERTIFIED BY:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Emmanuel Esemé". The signature is stylized and somewhat cursive.

Emmanuel Esemé, Ph.D.
Quality Control

ACTIVATION LABORATORIES LTD.
41 Bittern Street, Ancaster, Ontario, Canada, L9G 4V5
TELEPHONE +905 648-0611 or +1.888.228.5227 FAX +1.905.648.9613
E-MAIL Ancaster@actlabs.com ACTLABS GROUP WEBSITE www.actlabs.com