



**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA**  
**“Calidad, Pertinencia y Calidez”**

**UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA  
SALUD**  
**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN  
DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**TEMA:**

**“CUANTIFICACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS (Pb, Hg) EN  
SEDIMENTOS EN TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE, DE LA ZONA  
COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO 2014”**

**AUTORA:**

Diana Carolina Ortega Toro

**TUTOR:**

Dr. Víctor Hugo González, Mg. Sc

**MACHALA- EL ORO- ECUADOR**

**2015**

## **CERTIFICACIÓN.**

El presente trabajo de titulación **“CUANTIFICACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS (Pb, Hg) EN SEDIMENTOS EN TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE, DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO 2014”**, realizado por la autora Srta. Diana Carolina Ortega Toro, egresada de la carrera de Ingeniería Química, ha sido prolijamente dirigido y revisado, por lo tanto autorizo su presentación previa a la obtención del título de Ingeniera Química.

---

Dr. Víctor Hugo González, Mg. Sc.  
**TUTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN.**

## **CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORÍA.**

Yo, DIANA CAROLINA ORTEGA TORO, con cedula de ciudadanía 070638223-1, egresada de la Carrera de Ingeniería Química de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad de Técnica de Machala, responsable del presente Trabajo de Titulación **“CUANTIFICACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS (Pb, Hg) EN SEDIMENTOS EN TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE, DE LA ZONA COSTERA DE LA PROVINCIA DE EL ORO 2014”**, Certifico que la responsabilidad de la investigación, resultados y conclusiones del presente trabajo pertenecen exclusivamente a mi autoría; una vez que ha sido aprobada por mi Tribunal de Sustentación autorizando su presentación. Deslindo a esta institución de Educación Superior de cualquier delito de plagio y cedo mis derechos de Autora a la Universidad Técnica de Machala para ella proceda a darle el uso que crea conveniente.

---

Diana Carolina Ortega Toro  
C.I: 070638223-1  
**AUTORA**

## **RESPONSABILIDAD.**

El presente trabajo de Titulación: Metodología utilizada, Resultados, Conclusiones y Recomendaciones son de responsabilidad única y exclusiva de la autora.

---

Diana Carolina Ortega Toro  
C.I: 070638223-1  
**AUTORA**

## **DEDICATORIA.**

A Dios, por darme la sabiduría y la constancia necesaria para sacar este proyecto adelante,

A ti querido padre, por enseñarme sobre la responsabilidad la que se debe vivir como un compromiso de dedicación y esfuerzo.

A ti ejemplo de mujer madre, por darnos siempre su apoyo incondicional y constante compañía.

A mi querida hermana, por el incondicional abrazo que me motiva y que me recuerda que detrás de cada detalle existe el suficiente alivio para empezar nuevas búsquedas.

A mis amigos y compañeros por amenizar nuestras largas y arduas jornadas de estudio.

**Diana Carolina Ortega Toro**

## **AGRADECIMIENTOS.**

Agradezco a Dios por permitirme culminar con éxito mi carrera profesional.

A ti papa por tu gran amor, infinita paciencia y por tu respaldo en los momentos difíciles, por tus consejos y vivencias y sobre todo por apoyarme incondicionalmente en este ciclo de mi vida.

A ti al amor de mi vida mami, que tienes algo de Dios por la inmensidad de tu amor, y mucho de ángel por ser mi guarda y por tus incansables cuidados aunque no estuviste cerca siempre te sentí ahí junto a mí. Porque si hay alguien que está detrás de todo este trabajo, eres tú mi Gorda, que has sido, eres y serás el pilar fundamental de mi vida.

A ti Ñaña, porque juntas aprendimos a vivir, crecimos como cómplices día a día y somos más que hermanas amigas incondicionales de toda la vida, compartiendo triunfos y fracasos, y por demostrarme una y otra vez que un resbalón no es caída y que a cada desventaja se le saca el máximo provecho por ser para mí un ejemplo de mujer. A mi hermano por su cariño, apoyo, amistad y lealtad.

A ti Bladi por tus palabras de aliento, por tu apoyo incondicional en todo momento y por brindarme el tiempo necesario para realizarme como profesional y por ayudarme hasta donde tus alcances te lo permitieron.

A todos, mis amigos y amigas que me han brindado desinteresadamente su valiosa amistad, y gracias especialmente a ti Prisci, porque más que mi compañera, te has convertido en mi amiga-hermana, gracias por aceptarme como soy, por soportarme; porque juntas hemos hecho realidad este sueño.

A la UTMach, y a mis estimados profesores, que, a lo largo de mi carrera, me han transmitido sus amplios conocimientos y sus sabios consejos; especialmente al Dr. Víctor Hugo González y a la Dra. Mairin Lemus, quienes, muy acertadamente, dirigieron mi trabajo de titulación.

**Diana Carolina Ortega Toro.**

## ÍNDICE

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORIA.....	III
CERTIFICACIÓN.....	II
RESPONSABILIDAD.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTO.....	VI
INTRODUCCIÓN.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
OBJETIVOS.....	6
PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	6
VARIABLES.....	7
HIPÓTESIS.....	7
1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.....	8
1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	9
1.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS.....	10
1.4. METALES PESADOS.....	11
1.5. IMPORTANCIA DE LOS SEDIMENTOS EN AMBIENTES ACUÁTICOS.....	13
1.6. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	14
1.7. CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS POR METALES PESADOS.....	15
1.8. BIOTA ASOCIADA A LOS SEDIMENTOS.....	16
1.9. METALES TÓXICOS, MERCURIO y PLOMO.....	16
1.10. EFECTOS DEL PLOMO SOBRE LA SALUD.....	18
1.11. EFECTOS AMBIENTALES DEL PLOMO.....	19

<b>1.12. ANTECEDENTES GENERALES DEL MERCURIO COMO CONTAMINANTE.....</b>	<b>21</b>
1.12.1. Usos.....	21
1.12.2. Fuentes.....	22
<b>1.13. CICLO BIOGEOQUÍMICO.....</b>	<b>23</b>
<b>1.14. BIODISPONIBILIDAD DEL MERCURIO EN AMBIENTES ACUÁTICOS .....</b>	<b>25</b>
<b>1.15. ESTRATEGIAS DE EVALUACIÓN DE EFECTOS DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS.....</b>	<b>27</b>
<b>1.16. FUENTES MINERAS DE CONTAMINACIÓN .....</b>	<b>29</b>
<b>1.17. SEDIMENTACIÓN.....</b>	<b>31</b>
<b>1.19. SEDIMENTOS BIODISPONIBLES .....</b>	<b>33</b>
<b>1.20. FACTORES FISICO-QUIMICOS AMBIENTALES .....</b>	<b>34</b>
1.20.1. pH.....	34
1.20.2. Temperatura .....	34
1.20.3. Materia Orgánica .....	35
<b>1.21. IMPORTANCIA DE LOS ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS.....</b>	<b>36</b>
<b>2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>37</b>
2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	37
2.2. ÁREA DE ESTUDIO.....	37
2.3. MUESTRAS .....	39
2.3.1. Unidad de análisis.....	39
2.3.2. Recolección de muestras.- .....	40
2.3.2.1. Sedimentos.....	41
<b>2.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....</b>	<b>41</b>

<b>2.5. CONSERVACIÓN DE LA MUESTRA .....</b>	<b>41</b>
<b>2.6. DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS DE LOS SEDIMENTOS .....</b>	<b>42</b>
<b>2.7. CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....</b>	<b>43</b>
<b>2.8. ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR LLAMA.....</b>	<b>43</b>
<b>2.9. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR GENERADOR DE HIDRUROS.....</b>	<b>44</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.1. Localización de la Investigación.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.2. Universo y Muestra. ....</b>	<b>45</b>
<b>3.1.3. Tipo de Muestras. ....</b>	<b>45</b>
<b>3.2. MATERIALES A UTILIZARSE.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1. Reactivos.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2. Equipos .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3. MATERIAL DE VIDRIO.....</b>	<b>46</b>
<b>3.4. OTROS MATERIALES.....</b>	<b>47</b>
<b>3.5. MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.1. Tipo de Investigación .....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.1.1. Transversal.....</b>	<b>48</b>
<b>3.5.1.2. Experimental.....</b>	<b>48</b>
<b>3.6. MUESTREO, PRESERVACIÓN Y TRATAMIENTO PREVIO DE LAS MUESTRAS. ....</b>	<b>48</b>
<b>3.7. MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN ÁCIDA DE Hg EN SEDIMENTOS.....</b>	<b>49</b>
<b>3.8. MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN ÁCIDA DE Pb EN EL SEDIMENTO .....</b>	<b>50</b>

<b>3.9. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO, MERCURIO, EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....</b>	<b>51</b>
<b>3.10. METALES TOTALES .....</b>	<b>54</b>
<b>3.11. METALES BIODISPONIBLES .....</b>	<b>54</b>
<b>3.12. MEDIDA DEL PH EN LOS SEDIMENTOS. ....</b>	<b>55</b>
<b>3.13. DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS. ....</b>	<b>55</b>
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1. CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICOS DE LOS SEDIMENTOS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2. CONCENTRACIÓN DE Hg DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO.....</b>	<b>57</b>
<b>4.3. CONCENTRACIÓN DE Pb TOTAL Y BIODISPONIBLE EN LAS TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE .....</b>	<b>62</b>
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>63</b>
<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>64</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>65</b>

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Concentración de Pb en varias matrices medioambientales.....	18
Tabla 2. Enfermedades relacionadas con el plomo.....	21
Tabla 3. Concentración de Hg en varias matrices medioambientales (ng/g).....	23
Tabla 4. Contenido de la granulometría, pH y Materia Orgánica de las diferentes localidades del Estero Grande.....	57

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Esquema del ciclo geoquímico del mercurio en ambientes acuáticos.....	25
Figura 2. Puntos de muestreo (mapa satelital).....	39
Figura 3. Vista Geografica de el Area de Muestreo Puerto Pitahaya.....	39
Figura 4. Vista Geografica de el Area de Muestreo Puerto Hualtaco.....	40
Figura 5. Mapa Satelital del Estero Grande.....	41
Figura 6. Puntos de Muestreo (Mapa Geográfico).....	46
Figura 7. Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS).....	51
Figura 8. Esquema general de la metodología aplicada.....	53
Figura 9. Esquema del procedimiento y análisis de la muestra por espectrofotometría de absorción atómica.....	54

## ÍNDICE DE GRÁFICOS.

Grafico 1. Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 10 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 8.0; P = 0.018).....	58
Grafico 2. Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 20 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 7,4; P = 0.024).....	60
Grafico 3. Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 30 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 8.0; P = 0.018).....	61
Grafico 4. Concentración de mercurio en sedimento superficiales de las diferentes profundidades en las tres localidades del Estero Grande (KW= 34,30; P = 3,54).....	62

## **RESUMEN**

En el presente trabajo de investigación se evaluó la presencia de metales pesados en los sedimentos (Hg, Pb), por espectrofotometría de absorción atómica para analizar y cuantificar el contenido total de Hg y Pb, con nebulización a la llama para la determinación de Pb, y la generación de hidruros con atomización en una celda de cuarzo para la determinación de Hg en los sedimentos a diferentes profundidades (10, 20,30 cm).

La extracción de los analitos se llevó a cabo siguiendo la metodología mediante una digestión ácida, la cual dio excelentes resultados debido a esto, se pudo concluir que los sedimentos representan un riesgo para la biota ya que la concentración de Hg, en los sedimentos fueron muy elevadas en todos los puntos de muestreo de las tres localidades del Estero Grande, estos resultados, junto con la normas de calidad canadiense (CEQG, 2001) y (concentración de efecto probable - PEL) norma norteamericana, manifiestan que existe un evidente deterioro en la calidad ambiental en las localidades anteriormente nombradas del perfil costanero de la provincia de El Oro; ya que estos resultados sobrepasan los límites establecidos por ambas normas, en especial en la localidad de Puerto Hualtaco y Zona Media que fueron las de mayor contenido de  $\text{mg.Kg}^{-1}$  Hg en comparación con el Puerto Pitahaya que fue la de menor contaminación por este metal. El contenido de Pb total en sedimentos superficiales fue bajo y no sobrepasa los límites permisibles de la norma canadiense y norteamericana (Lopez, 2012).

**Palabras claves:** Estero Grande, Sedimentos, Contaminación

## **SUMMARY**

In this research the presence of heavy metals in sediments (Hg and Pb) was evaluated by atomic absorption spectrophotometry to analyze and quantify the total content of Hg and Pb, with spray flame for the determination of Pb, hydride generation and atomization in a cell with quartz Hg for determining sediment to different depths (10, 20,30 cm).

The extraction of analytes was carried out following the methodology by acid digestion, which gave excellent results because of this, it was concluded that the sediments represent a risk to biota and the concentration of Hg in the sediments were very higher in all sampling points for the three locations del Estero Great, these results, along with Canadian quality standards (CEQG, 2001) and (probable effect concentration - PEL) American standard, show that there is an obvious deterioration in the environmental quality in the above-named locations in the coastal profile of the province of El Oro; as these results exceed the limits established by both standards, especially in the town of Puerto Hualtaco and Central Zone that had the highest content of mg.Kg-1 Hg compared to Puerto Pitahaya was the lowest contamination by this metal. The content of total Pb in surface sediments was low and does not exceed the permissible limits of US and Canadian standard (Lopez, 2012).

**Keywords:** Estero Grande, Sediment, Pollution

## INTRODUCCIÓN.

La actividad humana produce gran variedad de compuestos que son liberados a los ambientes terrestres, aéreos y acuáticos. La introducción de un determinado producto antropogénico puede o no introducir desequilibrios en un ecosistema, que conduzcan a su deterioro. (Tortorelli M. and Hernandez, 1995). Uno de los componentes de la biota más afectados son los cuerpos de agua, particularmente las zonas marino costeras y por ende su biota; cuya contaminación se entiende como la introducción de sustancias o energía realizadas por el hombre de una forma directa o indirecta y que puede causar efectos perjudiciales sobre los diferentes ecosistemas. (FAO/SIDA, 1963).

Por su parte, los metales pesados, considerados contaminantes peligrosos para la biota marina, el hombre y el deterioro ambiental en general pueden llegar al mar, ya que son parte fundamental de las fuentes antropogénicas provenientes de desechos domésticos, agrícolas e industriales, y son incorporados generalmente por vía acuática a éste. Además los metales presentan gran afinidad con el material suspendido que luego son transportados. Así, las costas constituyen uno de los ecosistemas más sensibles a ser afectados, ya que los metales, al entrar en contacto con la zona marina, sufren procesos que, junto con algunos factores ambientales, permiten su acumulación en los sedimentos. (Soto, 2001). Bajo este escenario, los sedimentos, son uno de los principales reservorios de estos elementos, actúan como recursos secundarios de contaminación en el medio ambiente marino. Estos elementos metálicos también denominados “metales trazas” presentan concentraciones relativamente elevadas en los sedimentos superficiales de las zonas costeras, y guardan una relación entre su concentración con el tamaño de las partículas y la cantidad de materia orgánica, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema. (Nelson P. , 1996).

En tal sentido, la determinación de metales en los sedimentos es un buen indicador del origen de los contaminantes en el medio y de los impactos que éstos pueden producir en la biota marina, ya que en ocasiones estos cambios se dan por los niveles de organización desde lo molecular hasta nivel de comunidad; por lo antes mencionado estos contaminantes denominados metales pesados que son peligrosos debido a su alta toxicidad y largo periodo de residencia en suelos, sedimentos, flora y fauna. (Paredes, 1998).

La biodisponibilidad de metales en los sedimentos tiene una acción directa sobre algunas especies acuáticas, muchas de las cuales acumulan altas concentraciones con efectos crónicos en sus poblaciones.

El plomo es considerado un metal tóxico a toda la biota acuática, y aunque no se le considera uno de los metales más móviles, existe evidencia apreciable que muestra biodisponibilidad de plomo asociado a sedimentos hacia las especies que habitan el fondo (Bryan, 1992).

El daño ocasionado por plomo en el ser humano, se centra en varios sistemas, siendo los más importante el nervioso, hematopoyético y renal (Diaz, 2003). Este elemento penetra en el organismo fundamentalmente por vía digestiva, no descartándose la absorción cutánea ni la entrada a las vías respiratorias por inhalación, produce una enfermedad conocida como saturnismo profesional, también llamada plumbosis, la cual se caracteriza por una acumulación crónica de este metal. Se acumula en los huesos lentamente, impidiendo el crecimiento y deteriorando el cerebro. En niveles muy altos puede causar ataques epilépticos, estado de coma e incluso la muerte. Los síntomas que pueden presentarse como resultado del envenenamiento por plomo, además de la reducción de las funciones mentales, son dolor de cabeza, náuseas, hiperirritabilidad, pérdida del apetito y debilidad general (Figuroa, 2004). Las causas de origen natural, originan una contaminación por plomo muy baja. Las actividades industriales son las mayores fuentes del contaminante. Las actividades de la minería del plomo son las fuentes de exposición más conocidas, aunque otras actividades humanas pueden contribuir a la presencia de plomo en el ambiente (Diaz, 2003).

El mercurio, metal pesado ampliamente utilizado por el hombre, es muy tóxico; produce daño al sistema nervioso central, perturbaciones del comportamiento y lesiones renales. Se acumula en todos los seres vivos y no es esencial para ningún proceso biológico. La toxicidad del mercurio está directamente relacionada con su estado químico. El metilmercurio es la forma más dañina, con efectos neurotóxicos en adultos y en fetos de madres expuestas. El mercurio metálico no es menos tóxico. Las sales de mercurio inorgánico afectan directamente al riñón.

Clínicamente, en la exposición ocupacional a mercurio se encuentra la triada clásica: temblor, alteración de la personalidad y estomatitis (Ramirez, 2008).

Por lo tanto, se estudiaron los niveles de metales pesados en los sedimentos superficiales con diferentes grados de actividad antropica en el sistema ecológico Estero Grande (3 Localidades) ubicados en la Provincia de El Oro. Para llevar a cabo este estudio se consideró la evaluación de Hg y Pb a diferentes profundidades del sedimento.

## **PROBLEMA.**

En la actualidad la polución tiene un mayor origen antropogénico, debido al uso indiscriminado de los metales pesados, lo cual a su vez van aumentando al igual que progreso industrial y tecnológico, es difícil encontrar un producto en el que no intervenga algún metal, es por ello que ahora se averigua el uso de sustitutos de metales pesados menos tóxicos y que sean menos dañinos. Los desechos producidos por el hombre pueden ser agrupados de la siguiente manera: industriales, agrícolas, ganaderas, domésticos y mineros. (Fuentes, 2000)

Además de que se hará énfasis en cuanto a la actividad del sector minero; que operan en el sector Ponce Enríquez, localidad que no cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales y esto hace que todos los desechos obtenidos en los diferentes procesos de obtención de oro sean descargados en el mar, afectando los sedimentos marinos. Adicionalmente, en el sector urbano del Estero Grande, han colaborado con la contaminación mediante las aguas residuales de la ciudad dando lugar a la disolución de los contaminantes en muy corto tiempo. Por otra parte, la industria camaronera descarga directamente a los cuerpos de agua los productos químicos que usan para realizar sus actividades, entre los que se encuentran: fertilizantes, pesticidas, desechos orgánicos y agroindustriales (Acosta, Lodeiros, & Senior, 2002).

Las actividades señaladas anteriormente han permitido la acumulación de dichos metales, los cuales son lixiviados por la escorrentía superficial, donde, alcanzan el curso del agua y por ende ocasionan el deterioro del ecosistema y su vida acuática.

Y es por ello que los sedimentos tienen la capacidad de acumular grandes cantidades de metales pesados los cuales son liberados en forma tóxica hacia los organismos marinos produciendo a su vez efectos negativos en el ecosistema costero dándose a conocer que existe “La reducción de la población acuática y biótica, originada por la presencia de minerales pesados como (Hg, Pb) en los sedimentos (Fermín, 2002).

## JUSTIFICACIÓN.

El Estero Grande es un eje principal el cual recibe desechos domésticos, urbanos, aguas residuales y relaves arrojados por las actividades mineras los cuales no se realizan con una mayor precaución teniendo en cuenta a su vez que este tipo de actividad tiene tendencia a contaminar gravemente el agua del río y sobre todo a los sedimentos el cual permite el desarrollo de una vida biótica y que hace q este a su vez afecte al desarrollo de las mismas ya que las especies se quedan en el mismo sitio debido a que no pueden trasladarse a otro sitio ya que los sedimentos se movilizan contaminando primeramente un aparte del río para luego contaminarlo todo por eso es necesario realizar un análisis en el que indique los niveles de cuantificación de los metales pesados (Hg, Pb), y un estudio sistemático, científico y completo del contenido de metales pesados en los sedimentos lo que va a permitir hacer informes los mismo que pueden llegar a las autoridades pertinentes para que estos hagan su labor de contribuir a que no se contamine los ríos y que esto tenga visión de futuro sobre el estado del estero el cual incide directamente sobre la calidad y localización de los vertidos en los distintos tramos. En este trabajo nos centraremos en los metales pesados (Hg y Pb) que forman partículas de sedimento, pasan de la columna de agua a los sedimentos de fondo para ser acumulados y posteriormente liberados, generalmente en formas más tóxicas o viables de ser tomados y con mayor rapidez por los organismos marinos. La fauna puede ser cubierta con las partículas de sedimentos y desaparecer, afectando el reclutamiento de especies.

Con ello se puede facilitar una mejor identificación y control de dichas afluencias para que los organismos pertinentes puedan tomar medidas preventivas y decisiones de mejora.

## **OBJETIVOS.**

### **Objetivo General:**

Cuantificar los niveles de metales pesados (Pb, Hg) en sedimentos superficiales del Estero Grande Provincia de El Oro.

### **Objetivos Específicos:**

- Valorar pH en los sedimentos de la provincia de El Oro (Estero Grande).
- Establecer la granulometría y materia orgánica en los sedimentos del Estero Grande, de la provincia de El Oro.
- Determinar las concentraciones de Hg y Pb en los sedimentos de la provincia de El Oro (Estero Grande).
- Identificar las localidades de muestreo donde las concentraciones de metales en los sedimentos no cumplen con la Norma de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG, 2001).

## **PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.**

- ¿Existe contaminación en los sedimentos Estero Grande?
- ¿Qué fuentes puntuales o no puntuales están contribuyendo a la contaminación de los sedimentos?
- ¿Los niveles de contaminación por plomo y mercurio sobrepasan los límites máximos permisibles por la Norma de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG, 2001).
- ¿Cuáles son los límites máximos Permisibles de metales pesados en sedimentos de un estero?
- ¿Cuáles son los métodos para la determinación de plomo y mercurio en sedimentos?
- ¿Cuenta la Unidad Académica de Ciencias Químicas con el equipamiento para la determinación de metales pesados?

## **VARIABLES.**

### **Variable Dependiente.**

Puntos diferentes de muestreo, profundidad de los metales pesados, tamaño, partícula, volumen de la muestra requerida.

### **Variable Independiente.**

Concentración de metales pesados (Hg, Pb)

## **HIPÓTESIS.**

Los sedimentos del Estero Grande, se encuentran contaminados por metales pesados (Hg y Pb), los cuales pueden o no superar los límites máximos permisibles por la Norma de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG, 2001).

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL**

La contaminación ambiental básicamente es la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) puede estar en diversas formas y concentraciones en donde estas pueden ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población, o bien, que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal o animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos, actualmente se sabe que la mayoría de los seres vivos residen en áreas donde la contaminación ambiental es superior a los límites establecidos como saludables.

Además de que también se considera como la incorporación a los cuerpos receptores de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, o mezclas de ellas, que alteren desfavorablemente las condiciones naturales del mismo, o que puedan afectar la salud, la higiene o el bienestar del público es por ello que diferentes organizaciones dedicadas a la protección e investigación en materia de salud y del ambiente, como la Organización Mundial de la Salud, la Agencia Estadounidense de Protección del Ambiente y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer han estimado que millones de personas y animales están expuestos a niveles elevados de compuestos tóxicos y que éstos pueden estar presentes en el ambiente de cielo abierto, en el agua, en el suelo, en el interior de las casas o en el lugar de trabajo de muchas personas.

Como se sabe, el tipo de combinaciones tóxicos presentes y su concentración en el ambiente dependerá estrechamente del nivel de desarrollo industrial de cada país, de la actividad industrial predominante y de las medidas de protección al ambiente que tenga.

Las alteraciones que causan algunas sustancias sobre la salud son relativamente fáciles de reconocer y evaluar, sobre todo cuando estos efectos son inmediatos, como en los envenenamientos o las intoxicaciones agudas, los problemas respiratorios o en la piel. Es más

difícil establecer una asociación causa-efecto cuando el agente tóxico produce daños a la salud después de un tiempo largo o cuando las manifestaciones metabólicas, fisiológicas o patológicas aparecen mucho tiempo después de la exposición. Es el caso de algunas sustancias tóxicas que inducen afecciones cardiovasculares o cáncer. Para ello es necesario que proteja los recursos renovables y no renovables y que tome conciencia de que el saneamiento del ambiente es fundamental para la vida sobre el planeta.

La contaminación puede surgir a partir de varias manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales) o bien debido a los diferentes procesos productivos del hombre (fuentes antropogénicas) que conforman las actividades de la vida diaria. (Pietrini, 2010).

Este contacto con contaminantes tóxicos puede darse durante procesos de producción, distribución o utilización de productos como medicamentos, alimentos, productos de limpieza, insecticidas, pesticidas, formulaciones industriales y artículos para el hogar, o bien cuando éstos son desechados al ambiente. Los casos de exposición a un solo producto tóxico son raros, y pueden presentarse debido a la actividad laboral o descubrirse en estudios con animales de laboratorio, aunque prácticamente no se observan en animales de vida silvestre (Aquino, 1988).

## **1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA**

El agua básicamente es un recurso renovable, pero este preciado recurso puede llegar a estar contaminada por las actividades humanas, se comienza a producir desde los primeros intentos de industrialización. La polución de todos los cuerpos de agua (ríos, lagos, océanos y agua subterránea) ocurre cuando los contaminantes son descargados directamente o indirectamente en el agua sin un adecuado tratamiento que remueva los componentes dañinos, el problema comienza cuando los contaminantes superan la capacidad de absorción del sistema.

Los cuerpos celestes de agua se han contaminado mediante dos formas una por ciclo natural y otra q son por vertidos industriales y también por sustancias tóxicas como ácidas, solventes orgánicas, etc. (Heise, 2009)

### **1.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS.**

La excelencia de las aguas puede ser alterada como consecuencia de las actividades antropogénicas o naturales que provocan efectos adversos que cambian su valor para el hombre y la biota en el ecosistema acuático tales como ríos, presas, lagos y mares pueden ser acumulados por los organismos acuáticos tales como peces y mejillones provocando un riesgo en los ecosistemas y organismos (Branco, 1984).

La contaminación provocada por las altas concentraciones de algunos metales pesados es peligrosa en el agua usada para diferentes actividades humanas, como la agricultura y la salud humana y así mismo para la biodiversidad (Mancilla -Villa, 2010-2011). Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas (Mountouris, 2002).

Al contrario de muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (Forstner, 1993, pág. 486). Los metales que tienen una densidad alta no son tóxicos y muchos son esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones pueden ser tóxicos. Sin embargo, hay una serie de elementos que en alguna de sus formas pueden representar un serio problema medioambiental y es común referirse a ellos con el término genérico de metales pesados por lo que estos sufren un ciclo global eco biológico, donde las aguas naturales son el principal camino. Es por eso que los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de

agua debido a su toxicidad y muy especialmente al comportamiento bioacumulativo (Forstner, 1993).

Las elevadas aglomeraciones de metales pesados en las aguas de corrientes fluviales asociados a sulfuros tales como el arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) pueden atribuirse a la minería lo cual son causa del fuerte impacto en el medio ambiente (Salomon, 1985). Recientemente los niveles de metales pesados en los sistemas acuáticos se han incrementado por actividades mineras, industriales y agricultura, por lo que es importante que su presencia en el medio acuático para verificar la calidad del agua, salud animal y proteger la salud humana ya que los peces son importante fuente de alimentación (Ladrum Nelson, 1993).

#### **1.4. METALES PESADOS**

El agua de los lagos, ríos y mares contienen pequeñas concentraciones naturales de metales pesados que son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos y no resultan perjudiciales para el ecosistema ya que son indispensables un ejemplo son las que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina, su ausencia causa enfermedades, su exceso intoxicaciones (Selenius, 2005).

Un gran número de elementos metálicos son llamados metales traza, ya que su abundancia natural en la corteza terrestre es baja además de que también el desarrollo tecnológico, el consumo masivo e indiscriminado y la producción de desechos principalmente urbanos ,ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas. En ocasiones estos se incorporan con los alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. Si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan.

Estos metales traza son importantes más aun de los que abundan naturalmente por que se encuentran en bajas concentraciones. Los ciclos disueltos pueden ser capturados por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, el compuesto orgánico pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar dan lugar a fases extremadamente toxica como lo es el metilmercurio.

Un decrecimiento del pH tiene dos efectos: induce la disolución de compuesto metal-carbonato (cerusita:  $PbCO_3$ ): aumenta la solubilidad de los metales disueltos, e incluso puede ligarse directamente a la serie de fenómenos fisicoquímicos que se derivan de la oxidación de especies sulfuradas ( $FeS_2$ ) (Campos, 1987).

La mayoría de ellos tienen una marcada afinidad por el azufre evitando la acción de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico de las proteínas ( $-CO_2H$ -) y los grupos amino ( $-NH_2$ -) también se enlazan químicamente con los metales pesados. La atmósfera es un contenedor de metales pesados. Un ejemplo de ello es la lluvia ácida, que es ni más ni menos que metales pesados contenidos en la atmósfera, que se precipitan cuándo llueve, a veces arrasando cosechas por la gran contaminación de metales pesados que contiene. Sin ir tan lejos, el aire que respiramos, está contaminado por la industria, los aerosoles que utilizamos, los incendios forestales, el humo de las chimeneas, el gas de la combustión de los vehículos, y un largo etcétera. Los iones de, Plomo y Mercurio se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular. Los metales pesados también pueden precipitar biocompuestos de fosfato o catalizar su descomposición.

Determinadas sustancias se originan como consecuencias de las actividades propias del sistema de vida actual un ejemplo es la utilización de combustible fósiles, la incineración de residuos, la extracción de minerales pueden contribuir importantemente a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe indicar que al comparar las emisiones globales, la emisión de elementos metálicos pesados se realiza en su mayoría por fuentes naturales y por las fuentes antropogénicas que se convierten en contaminantes en la escala local. Otras, en cambio, son producto de actividades industriales concretas como componentes de insecticidas,

de pesticidas; refrigerantes de aparatos eléctricos; retardantes de llama en la fabricación de electrodomésticos y tejidos ignífugos, etc (Manahan, 2000).

### **1.5. IMPORTANCIA DE LOS SEDIMENTOS EN AMBIENTES ACUÁTICOS.**

El mejor modo de garantizar la sustentabilidad de los ecosistemas acuáticos es manteniendo la variabilidad natural de los caudales, la entrada adecuada de sedimentos y materia orgánica, las fluctuaciones naturales de calor y luz, el agua limpia y la diversidad natural de las comunidades de plantas y animales. Los fracasos en la provisión de estos requerimientos esenciales, tienen como resultado la pérdida de especies y de los servicios que el ecosistema proporciona al ser humano en humedales, ríos y lagos. Los ecosistemas acuáticos pueden ser protegidos o restaurados reconociendo lo siguiente:

1. Los ecosistemas acuáticos no son simplemente cuerpos aislados o conductos sino que están estrechamente conectados con el ambiente terrestre. Más aún, los ecosistemas acuáticos están conectados entre sí y proporcionan vías de migración esenciales para las especies.
2. Los patrones dinámicos de caudales que se mantienen dentro del rango histórico de variación van a promover la integridad y sustentabilidad de los sistemas de agua dulce.
3. Los ecosistemas acuáticos requieren además que las cargas de sedimentos, las condiciones de calor y luz, las entradas de nutrientes y de sustancias químicas y las poblaciones de plantas y animales fluctúen dentro de los rangos naturales, sin experimentar excesivas oscilaciones más allá de los rangos históricos ni mantenerse a niveles constantes, lo que sería una condición igualmente artificial (Burton, 2002).

Un sedimento contaminado se puede definir como aquel material acumulado en el fondo de cuerpos de agua que contiene sustancias químicas en exceso, en relación a criterios geoquímicos y/o toxicológicos de calidad; pueden ser re-suspendidos de forma natural, por procesos físicos o biológicos o por la actividad humana como ocurre en la actividad de

dragado y estos pueden tener efectos adversos en el ambiente o en la sanidad humana. (Ronco, 2011).

La excelencia que tiene el análisis y la determinación de minerales pesados en las aguas y los sedimentos se debe a un incremento de toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos, que son muy difíciles de eliminar del medio y que en muchos casos se incorporan en los tejidos de los organismos y estos a sus depredadores y finalmente estos pueden pasar a ser consumidos por los seres humanos, provocando graves enfermedades. (Ahumada, 1996).

## **1.6. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS**

Estos minerales pesados ingresan en el medio acuático, y pueden convertirse en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas y esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además la erosión y la lixiviación química de suelos y roca constituyen la aportación más importante por procesos de origen natural e incluso la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial y subterránea y de ambientes acuáticos. (Adriano, 1986).

Los metales tienen tres medios de ingresos principales de entrada en el medio acuático:

- Vía atmosférica, se originan a la sedimentación de partículas emitidas a la atmosfera por procesos naturales o antropogenicos
- Vía terrestre, resultado de filtraciones de vertidos o de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, lixiviación de residuos sólidos, entre otros) y otras causas naturales.
- Vía directa, se da por vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años, ya que en el medio ambiente pueden permanecer durante cientos de años, de forma que pueden alterar a su conformación y actividad biológica. Este tipo de unión no específica, constituyen la forma principal de toxicidad de los metales. El problema surge cuando prolifera su uso industrial. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo ya que generan productos de mayor empleo diario en la vida cotidiana y que debido a eso se termina por afectar a la salud. (Mas, 1993).

### **1.7. CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS POR METALES PESADOS.**

Los sedimentos están compuestos primordialmente por la fracción sedimentable, orgánica y mineral de los sólidos suspendidos y por los residuos celulares de las funciones bacterianas, producidos en la oxidación de compuestos orgánicos biodegradables que ingresan al cauce por aporte de aguas domésticas y escorrentía superficial. Además de que pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados pueden ser liberados a la columna del agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos.

Bajo estas circunstancias, el análisis de metales pesados en sedimentos permite detectar la contaminación y proporcionar información acerca de las zonas críticas del sistema acuático ya que los sedimentos tienen la característica de acumular ciertos metales pesados en concentraciones elevadas a una profundidad de 15 cm y guardar una estrecha relación con el diámetro de las partículas que conforman el sedimento (limo, arcilla y arena) y con la cantidad de materia orgánica sedimentaria, alterando el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema (Herrera Jaquelina, 2011).

## **1.8. BIOTA ASOCIADA A LOS SEDIMENTOS.**

La vegetación y animales esta coligado a los sedimentos que contribuye a la actividad de los ecosistemas marinos que son aquellos ligados al fondo del cuerpo de agua, y que poseen una riqueza específica y biomasa abundantes y constituyen un eslabón fundamental en las redes tróficas, ya que son los intermediarios entre los productores primarios y detritos y los consumidores superiores.

La consideración de los aspectos relativos a la biota es de importancia en el diseño de los proyectos de manejo integrado de cuencas. La desaparición de bosques naturales lleva aparejada una reducción de la biodiversidad que no sólo afecta las áreas intervenidas sino también recursos y valores de zonas insospechadamente remotas. Por ello es importante recordar que algunas especies de aves migran estacionalmente desde y hacia lugares remotos. La desaparición de algunas de sus áreas de recepción contribuirá a su vez a la extinción de la especie y, consecuentemente, a la generación de desbalances ecológicos en ambas áreas (Newman M. y., 2008).

La polución de los sedimentos y la reducción del ecosistema se le unifican efectos adversos en la biota, en algunos casos evidentes y en otros difíciles de detectar. No obstante las pequeñas variaciones pueden producir efectos nocivos, a veces graves e incluso en ocasiones crónicos porque debido a esto pueden alterar ciertas funciones del ecosistema acuático como el flujo de energía, la productividad y los procesos de descomposición (Griffith, 2001).

## **1.9. METALES TÓXICOS, MERCURIO y PLOMO.**

El mercurio, es considerado como el más toxico ya que su origen principal es de uso de pesticidas y en la amalgacion de oro que es la que se da en nuestro país y la que más contamina a los ríos. El uso del mercurio, cuando no es controlado, es el mayor responsable de la contaminación de aguas y sedimentos en ríos y lagos, atmósfera, suelos, vegetación y peces.

En forma directa o indirecta también afecta a los seres humanos, provocándoles una enfermedad, aguda o crónica, que a veces alcanza niveles de envenenamiento, denominada mercurialismo. El ion mercurio dos tiene puede absorberse sobre las partículas sólidas, de de las algas y plantas acuáticas que puede ser alto, el mismo que puede sedimentarse una vez absorbido sobre las partículas duras y a su vez través de la cadena alimenticia.

El plomo, es un mineral blando escaso ha sido usado desde el 5000 antes de Cristo para diferentes aplicaciones en productos metálicos, se calcula en un 0.00002 % de la corteza terrestre, tiene un punto normal de fusión de 327.4 °C, un punto normal de ebullición de 1770 °C y una densidad de 11.35 g/ml este se origina de las fundiciones de plomo, las actividades de recuperación del minerales en este caso para la obtención del oro el cual es transportado a la atmosfera y luego este es atrapado por los sedimentos de los ríos ya que este es un mineral muy volátil y es considerado uno de los cuatro metales que tiene mayor efecto dañino sobre la salud humana. Este puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida (65%), agua (20%) y aire (15%).

Una de las principales fuente de contaminación por parte de los metales pesados son las procedente de la combustión de la gasolina, las pinturas de las instalaciones ganaderas, que puedan ser lamidas por los animales y todo esto puede representar una vía importante de entrada en la cadena alimenticia al consumir los animales y productos que contengas superficies dañadas.

**Tabla 1.** Concentración de Pb en varias matrices medioambientales

<b>Material</b>	<b>Concentración media</b>	<b>Rango</b>
Rocas ígneas	15.0	2.0-30.0
Calizas	9.0	-
Areniscas	7.0	<1.0-31.0
Esquistos	20.0	16.0-50.0
Carbón	16.0	<60.0
Fertilizantes fosfatados	-	4.4-488.0
Lodos de depuradoras	1832	136.0-7627
Suelos	20.0	2.0-200.0
Agua dulce (? g/l)	3.0	0.06-120.0
Agua marina (? g/l)	0.03	0.03-13.0

**Fuente:** Adriano 1986

## **1.10. EFECTOS DEL PLOMO SOBRE LA SALUD**

Las consecuencias producidas por el Plomo pueden ser tóxicas en donde estas son conocidas desde hace más de 2000 años y a pesar de ello continúa siendo un importante tema de salud pública en la mayoría de los países industrializados. Puede perjudicar a todos los órganos y sistemas del organismo. El más susceptible es el sistema nervioso, especialmente en los niños (en forma orgánica). Además daña los riñones y el sistema reproductivo. La unión entre estos efectos y la exposición a bajos niveles de Pb es insegura.

Los Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades federales han definido un nivel de Pb en la sangre elevado como 10 µg o más por dl. El nivel de Pb en la sangre de 10 µg o más por dl requiere un tratamiento continuo por su proveedor de asistencia médica.

Este metal plomo puede ser ingresado al agua potable a través de la corrosión de las tuberías. Esto es más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida.

Las intoxicaciones ocasionadas por plomo, conocidas desde la antigüedad, se han debido al consumo de bebidas contaminadas por este metal, principalmente de fabricación clandestina, como el vino. Para la biota, incluido el ser humano, el plomo es un elemento no esencial y potencialmente nocivo, este metal alcanza niveles tóxicos provoca la disminución de la fotosíntesis vegetal y el desarrollo de anemia en mamíferos, se le atribuye la reducción en el crecimiento, en la biomasa y la transpiración; además de lesiones cromosómicas, inhibición de la división celular e interferencia con enzimas ligadas al metabolismo del nitrógeno. El plomo puede provocar varios efectos no deseados, como son:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Aumento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones
- Aborto y abortos sutiles
- Producción de pinturas

- Perturbación del sistema nervioso
- Reducción de la fertilidad del hombre a través del daño en el espermatozoide
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

Este metal además puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre, ya que esto puede provocar serios daños al sistema nervioso y al cerebro de los niños por nacer teniendo en cuenta que la mayoría de los compuestos de plomo son tóxicos en diferente grado, dependiendo de su naturaleza química y grado de solubilidad de cada compuesto, los más tóxicos son los compuestos orgánicos (Mariani, 2007).

### **1.11. EFECTOS AMBIENTALES DEL PLOMO**

Desde hace mucho tiempo se sabe que el plomo es venenoso, tiene efectos tóxicos para las plantas, el plancton y demás organismos acuáticos cuando se encuentra en mayores concentraciones en el ecosistema son el resultado de las labores humanas.

El uso del plomo tiene numerosas aplicaciones, pero en la actualidad su consumo está sufriendo un retroceso debido a que está siendo reemplazado en algunos de sus mercados tradicionales, por materiales plásticos de menor costo, mayor vida útil y, sobre todo, inertes (ej. cañerías) y otras actividades humanas, como la combustión del petróleo, procesos industriales, combustión de residuos sólidos, también contribuyen. Entre sus usos más extendidos, se pueden mencionar:

- Conductos para líquidos (aguas, ácidos, etc.)
- Antidetonante en naftas
- En la obtención de ácido sulfúrico
- Como base de pinturas y aleaciones
- Como aislante de radiaciones

Este metal pesado plomo puede terminar en el agua y suelos a través de grandes fracciones que precipitaran en el suelo o la superficie de aguas, las partículas de menor diámetro se desplazan largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmosfera. Parte de este plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva.

Esta fase del plomo es originada por la producción humana y este es más extendido que el ciclo natural del plomo, además de que también las actividades en el fitoplancton pueden ser perturbadas cuando interfiere con el plomo. El fitoplancton es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos grandes animales marinos lo comen.

Debido a esta razón, en la actualidad se está erradicando progresivamente el uso de naftas con plomo y las cañerías de agua en las construcciones modernas, son de plástico o de otros metales inertes. Las actividades del suelo son perturbadas por la intervención del plomo, especialmente cerca de las autopistas y tierras de cultivos, y es por ello que los organismos del suelo también sufren envenenamiento por este metal toxico.

El plomo es un metal pesado muy peligroso y es el principal contaminante metálico en la atmósfera, y se puede aglomerar en organismos individuales, pero también entrar en las cadenas alimenticias (Farnshaw, 1997).

**Tabla 2.** Enfermedades relacionadas con el plomo

Contaminante	Relación con	A concentraciones mayores de 10 $\mu$ mg/L
Plomo	El saturnismo es una enfermedad a la que se da poca importancia y que es provocada por la intoxicación por plomo, metal al que estamos expuestos todo el tiempo. alteraciones en el sistema nervioso, hematopoyético, cardiovascular, reproductivo y renal	El Pb es teratogeno

**FUENTE:** Liu, 2008

## **1.12. ANTECEDENTES GENERALES DEL MERCURIO COMO CONTAMINANTE.**

Dentro de los minerales pesados el mercurio es un elemento no esencial para los entes y no se conoce ninguna función metabólica asociada al mismo. En la actualidad el mercurio como un contaminante ambiental posee tres aspectos importantes para su estudio toxicológico: la percepción de riesgo por la exposición a miles de millones de personas a través del consumo de pescado, la emisión de vapor de mercurio a partir de las amalgamas dentales y el metilmercurio en forma time rosal molécula antiséptica ampliamente utilizada en vacunas (Galvin R, 2003).

### **1.12.1. Usos.**

En periodos previos a la rebelión industrial, el mercurio se usaba en la extracción de oro; a partir de 1800 se comenzó a utilizar en industrias de cloro álcali, manufactura de instrumentos electrónicos y antisépticos medicinales; desde 1900 ha sido empleado en la industria farmacéutica, fungicidas para la actividad agrícola, en la industria papelera y la producción de plástico. El mercurio es ampliamente empleado en la industria eléctrica (lámparas, rectificadores de arco y en las celdas de las baterías de mercurio), en instrumentos de control en el hogar y la industria (termostatos, barómetros), en laboratorios y en equipos médicos, la manufactura de tubos fluorescentes, halogenuros metálicos, amalgamas dentales, manufactura de pinturas y minería y plantas de celulosa y papel (Paine, 1994) una de las emisiones industriales más conocidas fue la de Mina mata, Japón, la cual provoco el envenenamiento de cientos de personas con mercurio por el consumo de pescado y mariscos con un alto contenido del metal en la zona. (Eisler, 2006).

A partir de ese instante los usos industriales del mercurio fueron reduciendo debido a la preocupación creciente por los efectos tóxicos que este metal presenta (Wiener, 2003).

### **1.12.2. Fuentes.**

Este metal, mercurio entra al medio ambiente, en la atmosfera y en los ecosistemas hídricos a partir de origen tanto natural como antrópicas. Las fuentes naturales incluyen volcanes, volatilización desde los océanos y suelos geológicos. El más alto porcentaje de mercurio se encuentra en los sedimentos oceánicos, el cual puede ser transportado a las zonas urbanas por efecto de la deposición atmosférica. El mercurio entra al medio ambiente, desde fuentes naturales directamente en forma gaseosa, en la lava (actividad volcánica terrestre y oceánica) y en solución o en forma particulada, las cuales provienen de actividades antropogénicas lo cual hace difícil valorar en forma cuantitativa la contribución relativa del mercurio de origen natural y antropogénico que son depositados en la biosfera.

El ciclo global del mercurio involucra emisiones gaseosas del elemento desde la corteza terrestre y por evaporación desde cuerpos de agua; mediante transporte atmosférico y deposición retorna a la tierra y a los cuerpos de agua (Eisler, 2006).

El tamaño de las emisiones desde el origen de las fuentes naturales de mercurio depende de varios factores tales como el tipo de roca y su edad, el tipo de alteraciones hidrotérmicas, la presencia de actividad geotérmica y la estructura geológica; mientras que los parámetros meteorológicos como la luz, temperatura y precipitaciones marcan la tendencia en dichas difusiones (Gustin, 2003).

El mercurio es utilizado intencionalmente en productos y procesos, el cual se puede liberar durante la producción, uso o incineración de productos de desecho que incluyen quema de combustibles fósiles, gas natural y madera; producción minera; agroquímicos; volatilización desde pinturas y fungicidas, manufactura y disposición de baterías. El mercurio químicamente reactivo como para el mercurio unido a partículas se citan rangos de dispersión desde locales (100 Km) a regionales (1000 Km). El mercurio metálico puede pasar meses en estado gaseoso, por lo que se lo considera un contaminante global. Otras fuentes importantes son la amalgamación del oro lo cual contribuyó en 300 toneladas en el año 1995 (Lacerda, 1997) y las irradiaciones de la industria de cloro álcali (Sznoppek, 2000)

**Tabla 3.** Concentración de Hg en varias marices medioambientales (ng/g)

<b>Material</b>	<b>Concentración media</b>	<b>Rango</b>
Rocas ígneas	-	5.0 -250.0
Calizas	40.0	40.0-220.0
Areniscas	55.0	<10.0-300.0
Esquistos	-	5.0-3250
Petróleo	-	20.0-2000
Carbón	-	10.0-8530
Rocas fosfatados	120.0	-
Suelos	70.0	20.0-150.0
Suelos cerca de depósitos de Hg	-	>250.0 ? g/g
Agua dulce (? g/l)	0.03	0.01-0.10
Agua marina (? g/l)	0.10	0.005-5.0

**Fuente:** Adriano, 1986

### 1.13. CICLO BIOGEOQUÍMICO

El mercurio sigue de forma natural una dinámica cíclica que se ve influida por las actividades antrópicas, está basado en el comportamiento del mercurio en los compartimientos ambientales, en las reacciones químicas implicadas en los cuatro compartimientos ambientales: atmosférico, terrestre, acuático y biótico (Figura 1), a escala global los procesos atmosféricos dominan el transporte de mercurio desde las fuentes a los sumideros.

El mercurio pasa a la atmósfera de forma natural por medio de emisiones volcánicas o de forma antrópica por medio de emisiones industriales. Puede demorar mucho tiempo en la atmósfera y viajar miles de kilómetros. El mercurio elemental o metálico (Hg<sup>0</sup>): líquido y volátil a temperatura ambiente, es la forma dominante en el aire, poco soluble en agua.

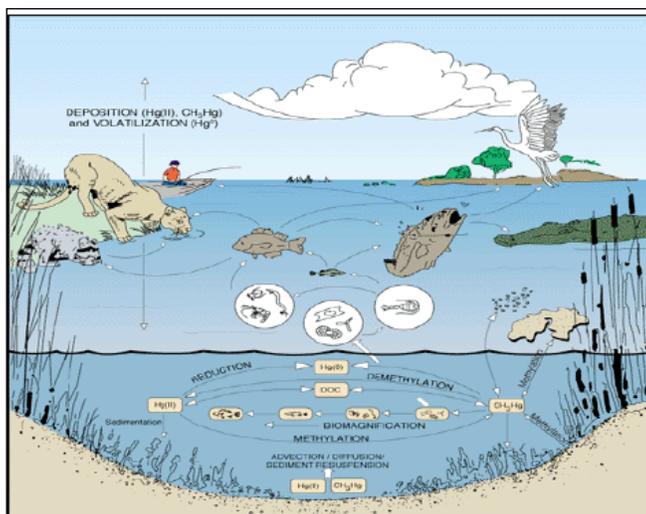
El mercurio inorgánico divalente (Hg<sup>+2</sup>): forma sales con aniones y se ioniza fácilmente, las sales de mercurio son muy solubles en agua y en la atmósfera se unifica al material particulado y al agua.

El Metilmercurio: es el modo de mercurio orgánico más importante. El monometilmercurio (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) es soluble en agua y estable debido al enlace covalente C-Hg; el dimetilmercurio ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg) es menos estable y menos soluble que el monometilmercurio.

La especiación del metal mercurio es variable significativa que influyen en la toxicidad de este elemento toxico, aunque compleja de cuantificar en ambientes naturales (Wiener, 2003). La metilación de mercurio en las aguas naturales y sedimentos es otro de los procesos claves en el ciclo global del mercurio. La metilación del mercurio se ve favorecida por la ausencia de oxígeno por ello tiene lugar mayoritariamente en las aguas anaerobias y sedimentos por procesos bióticos. También se han propuesto mecanismos alternativos abióticos con metilaciones a través de la materia orgánica disuelta (ácidos húmicos) o transmetilaciones con otros derivados órgano metálicos de estaño y plomo (Barah, 1995).

El Hg (II) en ocasiones posee una elevada estabilidad y aumentada solubilidad en lípidos y sus propiedades iónicas le facilitan el ingreso por las membranas celulares de los organismos bióticos o abióticos dando lugar primordialmente a las especies organomercuriales monometilmercurio (CH<sub>3</sub>)Hg<sup>+</sup> y dimetilmercurio (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg ; esta transformación es una de las más importantes desde el punto de vista toxicológico ya que en esta forma incrementa su biodisponibilidad y toxicidad, principalmente. (Wiener, 2003).

**FIGURA 1.** Esquema del ciclo geoquímico del mercurio en ambientes acuáticos



**FUENTE:** Wiener *et al.*, 2003

La metilación microbiana es la prevaeciente en el medio ambiente, los principales agentes en los sistemas acuáticos son las bacterias sulfato reductoras, y el sitio de metilación más importante es la interface óxica-anóxica de los sedimentos y humedales. El ciclo biogeoquímico de este elemento juega un papel muy importante sobre toda las formas mono-di metiladas producidas por muchos organismos como mecanismos de detoxificación, el mercurio en compuestos orgánicos tal y como legan las aguas carecen de toxicidad; sin embargo en este medio acuático el mercurio inorgánico es transformado en metil-mercurio por organismos naturales del suelo, agua y sedimento (Wright, 2002)

#### **1.14. BIODISPONIBILIDAD DEL MERCURIO EN AMBIENTES ACUÁTICOS**

Los organismos acuáticos pueden aprehender metilmercurio desde el agua, el sedimento y el alimento; esta forma es acumulable debido a que posee una tasa de eliminación baja en relación a la de ingreso. Una vez depositadas, las especies de mercurio están sujetas a un amplio espectro de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones de pH, temperatura y contenidos de sales y componentes orgánicos del suelo favorecen la formación de complejos del ion inorgánico ( $Hg^{2+}$ ) como  $HgCl_2$ ,  $Hg(OH)_2$  o complejos orgánicos e inorgánicos son bastante solubles en agua y, por tanto, de gran movilidad, muchos de ellos forman nuevos complejos con la materia orgánica (principalmente con los ácidos fúlvicos y húmicos) y coloides minerales del suelo o sedimento. Son este tipo de complejos los que principalmente definen el comportamiento del mercurio. (Marcovecchio, 2001).

La mayor parte del mercurio en aguas y sedimentos se encuentra en forma inorgánica mientras que el mercurio acumulado en peces y en organismos de niveles superiores de la cadena trófica es casi completamente metilmercurio alcanzando al 95% de la totalidad del metal. La cantidad neta de metilmercurio presente en las aguas es el resultado de un balance entre los procesos de metilación-di metilación. Éste último es también un proceso biológico que implica actividad bacteriana que opone resistencia a los organomercuriales y es factible por la presencia del gen organomercurial *liaza* que permite a la bacteria romper el enlace mercurio-carbono<sup>58</sup>. Ambos fenómenos dependen de la disponibilidad del carbono orgánico disuelto

fácilmente degradable. El metilmercurio es un producto intermedio y el producto final es el dimetilmercurio, el cual es inestable a pH bajo, produciendo metilmercurio (Benoit J.M, 2001) que reduce el factor de bioconcentración en el fitoplancton, sin embargo cuando la concentración de COD es menor ( $<5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) la bioconcentración es variable indicando que otros ligandos estarían determinando la biodisponibilidad del mercurio.

Un factor muy importante de los efectos del mercurio en el medio ambiente es su capacidad para acumularse en organismos y ascender por la cadena alimentaria. Hasta cierto punto, todas las formas de mercurio pueden llegar a acumularse, pero el metilmercurio se absorbe y acumula más que otras formas. El mercurio inorgánico también puede ser absorbido pero por lo general en menores cantidades y con menor eficiencia que el metilmercurio. La biomagnificación del mercurio es lo que más incide en los efectos para animales y seres humanos. La aglomeración de mercurio en sedimentos se produce por fases de sedimentación del material particulado en suspensión que se halla en los ambientes acuáticos. Existen equilibrios de redisolución del metal, incorporándose a la fase acuosa dependiendo de las condiciones ambientales del sistema en particular, tales como pH, potencial redox, concentración de óxidos de Fe y Mn, contenido de materia orgánica y además de la granulometría del material y su capacidad para unirse al metal (Boszke, 2004). También se puede tener en cuenta la materia orgánica y los sulfuros son los principales sitios de unión de este metal en los sedimentos (Boszke, 2004) . Al parecer, los peces adhieren con fuerza el metilmercurio; casi el 100% del mercurio que se bioacumula en peces depredadores es metilmercurio. La mayor parte del metilmercurio en tejidos de peces forma enlaces covalentes con grupos sulfhidrilo proteínico, con lo que la vida media de eliminación resulta larga (aproximadamente de dos años). Como consecuencia, se genera un enriquecimiento selectivo de metilmercurio (en comparación con el mercurio inorgánico) cuando se pasa de un nivel trófico al siguiente nivel trófico superior.

Estos parámetros influyen en la biodisponibilidad del mercurio; un ejemplo encontraron correlaciones negativas entre el metilmercurio y sulfuros, lo que indica que estos últimos disminuyen la biodisponibilidad del mercurio para las bacterias sulfatos reductores (Zhong,

2006), en estudios acuáticos, los organismos invertebrados bentónicos pueden disipar mayores cantidades de sedimento y de esa forma acumular mercurio (Wang, 1998) y debido a ello en el laboratorio se pudo determinar que en los invertebrados bentónicos observaron que la fracción es mayormente biodisponible para estos organismos con el mercurio unido a los óxidos de Fe y Mn, mientras que la fracción menos biodisponible corresponde al metal unido a los ácidos húmicos.

Este hecho es muy importante desde el punto de vista ecológico, si se considera que los invertebrados bentónicos son parte de la dieta de peces, crustáceos (cangrejos) y aves, y que las concentraciones más mayores de mercurio en los ambientes acuático se encuentran en los sedimentos (Bisinoti, 2007).

Debido a ello la biomagnificación del mercurio desde invertebrados hasta los niveles tróficos superiores es muy importante ya que da lugar a efectos perjudiciales para sí mismos, sino que también conducen a una disminución de la calidad del pez, así como pérdidas y defectos a nivel de producción de los mismos y evidencia un gran riesgo ambiental y para la salud humana.

#### **1.15. ESTRATEGIAS DE EVALUACIÓN DE EFECTOS DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS.**

En las últimas tres décadas se han usado muchas estrategias dirigidas al desarrollo, manejo y remediación de los sedimentos contaminados. La disposición de los mismos es un problema relevante y complejo cuando se deben introducir medidas de protección de los sistemas acuáticos, o proyectar obras de dragado y disposición del refutado para mantener canales de navegación con profundidad adecuada. La mayoría de los suelos contaminados con hidrocarburos, contienen microorganismos capaces de degradarlos. Sin embargo, el crecimiento de dichos microorganismos está limitado en el ambiente natural por diversos factores, tales como la baja solubilidad en agua, su baja biodisponibilidad, la limitación de algunos nutrientes, especialmente nitrógeno (N), la presencia de otros contaminantes que pueden inhibir la degradación y otros diversos.

Por lo anterior, se han utilizado dos estrategias para contrarrestar dichas limitaciones y fomentar la actividad degradadora de la flora microbiana nativa: a) la bioestimulación (adición de nutrientes o compuestos estimuladores de la degradación) y b) la bioaumentación (adición de cepas microbianas con atributos especiales para degradar los contaminantes). Estas evaluaciones son complejas debido a la variabilidad que presentan los sedimentos en cuanto a sus particularidades físicas, químicas, geoquímicas y adecuadas de los sedimentos. (Newman M. &, 2003).

La importancia de los sedimentos se ha señalado históricamente a partir del cálculo de la concentración total de la composición individual y comparada con valores de base o de referencia. Sin embargo, la cuantificación de los contaminantes por sí sola no es suficiente para poder determinar posibles efectos adversos sobre los organismos, o la disponibilidad de los diferentes materiales. Las concentraciones de compuestos químicos en los sedimentos pueden ser muy elevadas, pero no tienen una relación directa con la biodisponibilidad. Es un concepto muy importante en eco toxicología, ya que los tóxicos que no se encuentran biodisponibles, no se encuentran libres para ser agregados por los entes y por tanto no causar un producto adverso sobre los mismos. (Ingersoll, 1995).

Siguiendo esta estrategia, se han estudiado ciertas propiedades de la biomasa seca que pueden utilizarse como bioadsorbentes de hidrocarburos. Se ha descrito que la hidrofobicidad, la superficie específica y la capilaridad de los adsorbentes son los factores determinantes involucrados en la remoción de petróleo y otros hidrocarburos.

Sin embargo, algunos materiales usualmente hidrofílicos y por lo tanto con baja capacidad de adsorción de hidrocarburos han sido utilizados sometiéndolos a un tratamiento previo para mejorar su capacidad de adsorción.

Es menester de contar con reglamentaciones que asistan la gestión de control ambiental, se han ido generando valores numéricos de concentraciones de referencia para la evaluación de la

peligrosidad de sedimentos y saber si este está o no está contaminado se deben realizar evaluaciones de riesgo ecológico. Estas evaluaciones de los sedimentos han generado y aplicado metodologías que incluyen la medición de contaminación en la matriz, la evaluación de efectos biológicos con bioensayos de toxicidad (en laboratorio o *in situ*), el empleo de biomarcadores, la medición de residuos de contaminantes en tejidos de organismos y la utilización de índices biológicos sobre las comunidades bentónicas, ya que el grado de polución de un sitio en particular se evalúa generalmente comparando los niveles de contaminantes medidos, la descripción de las comunidades bentónicas, y bioensayos de toxicidad en campo (*in situ*) o en condiciones de laboratorio, comparando sedimentos del sitio a ser evaluado con los provenientes de sectores no contaminados del área, cuando esto es posible. Los diferentes tipos de sedimentos usados en las comparaciones se denominan prueba, control y de referencia.

En general, se han desarrollado diferentes enfoques para poder evaluar el grado de contaminación de un sedimento y por ello se deben realizar controles de calidad de la herramienta de diagnóstico en que los compuestos químicos asociados a los sedimentos pueden causar efectos adversos sobre la biota acuática. Este sedimento puede ser también formulado artificialmente o de referencia el cual se puede obtener de un sitio que presente un nivel bajo o moderado de contaminantes, los cuales representan los niveles de base de polución en el área de estudio que debe garantizar la supervivencia y desarrollo normal de los organismos a prueba. (Long, 1991). La forma más difundida de evaluación es la comparación con niveles guías de calidad. (MacDonald, 2000).

Este parámetro debe ser lo más parecido posible en sus particularidades fisicoquímicas al sedimento prueba.

## **1.16. FUENTES MINERAS DE CONTAMINACIÓN.**

Las diferentes maneras de explotación minera contribuyen una fuente de contaminación que puede llegar a niveles significativos. Los vertidos que llegan directamente al mar contienen

sustancias tóxicas que los organismos marinos absorben de forma inmediata. Además forman importantes depósitos en los ríos que suponen a su vez un desarrollo enorme de nuevos elementos contaminantes y un crecimiento excesivo de organismos indeseables.

Existe una relación compleja entre el agua y la actividad minera, especialmente con la minería metálica, pues requiere de grandes cantidades de agua para la obtención de los metales deseados. El líquido que se usa en estos procesos puede ser reutilizado, tratado o vertido a los cauces naturales sin tratamiento alguno.

La contaminación del agua de los ríos abarca grandes extensiones, ya que los elementos contaminantes se distribuyen a lo largo de la cuenca. Dependiendo de los métodos, equipos, minerales, volúmenes y disposición de los materiales estériles o relaves, afectan por separado o en forma combinada el suelo, el aire y el agua.

El agua en muchas ocasiones es también objeto de descargas directas de los desechos producidos durante la explotación o de los producidos por ésta, más los que se generan durante los procesos de beneficio: transporte, trituración, molienda, fundición o refinación. De esta manera cuerpos de aguas corrientes y por supuesto las zonas de encuentro entre las aguas terrestres y el mar, son afectados por la industria extractiva, ya que en los procesos de concentración de metales se emplean reactivos potencialmente tóxicos que incluyen: mercurio, cianuro, sulfuros, sulfatos, cinc, entre otros; debido a que al agua concurren sedimentos inertes y muy estables en términos químicos transportados en tamaños de grano muy variables: desde tamaño limo, hasta arenisca fina, por el viento y depositados por gravedad.

Elementos como el mercurio es usado ampliamente en las plantas fundidoras y refinadoras, que contaminan los cuerpos de agua tanto por vía aérea, con la dispersión de los humos y de los vapores sulfurosos, como por descarga directa, tanto a los cauces como al mar. (Jairo, 2000); El mercurio es característicos de zonas de minería artesanal y de sobrevivencia, tales como en la costa pacífica colombiana, en el sector de Zaruma y Portovelo en el Ecuador y en la sierra peruana.

Para ser más explícitos el mercurio es uno de los elementos más contaminantes en el mar, ya que afecta de diversas formas: cambian la luminosidad de las aguas, alteran la temperatura, acidifican las aguas, con lo cual alteran el ciclo biológico y por ende el ecosistema.

### **1.17. SEDIMENTACIÓN.**

Una gran parte como lo es el 80% de los sedimentos son desplazados por el flujo de los ríos son almacenados en las playas y aguas marinas someras y el 20% restante llega a éstas por acción del viento, volcanes, etc. El resultado de procesos de sedimentación sucesivos, es la formación de estratos, llamándose estratificación a la disposición en capas de los sedimentos. La sucesión observable de materiales sedimentarios, acumulados en una zona concreta, y dentro de un intervalo de tiempo determinado, recibe el nombre de serie estratigráfica. Los variación en el flujo de sedimentos al mar, ya sea por acciones antropogénicas o por causas naturales producen efectos en la morfología costera y en los ecosistemas y recursos vivos, en un rango desde moderado a profundo.

Alrededor del 60% de las playas del mundo han sido desgastadas por una acción combinada de reducción del suministro de sedimentos e incremento del nivel del mar esto se debe a la crecida de muchos ríos lleva también a la acumulación de grandes cantidades de nutrientes en el delta y planicies de inundación. En general las corrientes marinas prevalecientes de sectores de costa se encuentran alterados por alta sedimentación, siendo la causa principal la elevada tasa de deforestación y la agricultura no ordenada o por el uso de prácticas agrícolas no adecuadas que originan procesos erosivos, en las cuencas hidrográficas. (GEMPSAMP, 1993).

Muchos de los ríos de la región desplazan al mar cargas importantes de sedimentos que son colocadas en las partes bajas de las cuencas y en las franjas costeras. Sin embargo, el encuentro entre agua dulce y agua salada crea condiciones muy especiales para la reproducción de una serie de especies vivientes. La reducción marcada de la entrada de

sedimentos por los ríos a las áreas costeras se traduce en un aumento en la erosión de la zona costera, un aumento en los procesos de sobre lavado (overwash), cambios en el perfil de playas, migración de islas barreras y un aumento en la susceptibilidad a las crecidas (Escobar, 2003).

En algunos casos, los materiales suspendidos y los contaminantes transportados por los ríos tienden a depositarse, en las desembocaduras (GESAMP, 1980). Además de que también se produce la alteración del hábitat y pérdida de ecosistemas, especialmente desecación de humedales, alteración y reducción del bosque de manglar, contaminación por sedimentos, cuyas partículas sirven de ligados orgánicos a muchos contaminantes.

#### **1.18. IMPORTANCIA DE LA GRANULOMETRIA.**

La aglutinación de metales pesados en los sedimentos no solo nace de fuentes antropogénicas y lito génicas, sino también de las particularidades texturales, contenido de la materia orgánica, composición mineralógica y ambiente de posicional de los sedimentos, ya que la granulometría sirve para establecer de forma cuantitativa el tamaño de los granos que componen una muestra del suelo, que a menudo es un reflejo de otros caracteres de interés, como su porosidad y permeabilidad, comportamiento mecánico, etc.

Por lo general, los elementos químicos metálicos están unificados con las partículas pequeñas de los materiales y pueden presentar contenidos en metales variados, siendo la textura del sedimento la principal responsable de tales desacuerdos. Esta inclinación es atribuida predominantemente a la adsorción con precipitación y complicación de metales en las capas superficiales con relación a su volumen y por consiguiente pueden retener altas concentraciones de metales la que son dependiente de los parámetros granulométricos y a la composición minera (Adriazola, 1985).

La gran parte de los autores advierten analizar la porción menor a 63  $\mu\text{m}$ , por las siguientes razones:

- Los metales de fuente antropogénico, se encuentran esencialmente asociados a estas partículas.
- Puede existir un aumento de relación entre los contenidos de elementos se puede definir en esta fracción y los que se encuentran en suspensión que son la forma de transporte más importante de las prácticas que están existentes en los sedimentos.
- El procedimiento del tamizado empleada para separar esta fracción, no altera las concentraciones de metales de la muestra, es rápida y sencilla.
- Existen muchos estudios sobre los metales pesados en sedimentos realizados en la fracción 63µm, lo que permite una mejor semejanza de los resultados obtenidos. (Alarcón, 2002).

### **1.19. SEDIMENTOS BIODISPONIBLES**

La toxicidad de los minerales pesados es muy elevada por ende su contenido de sedimentos biodisponible superficiales entre 10-30 cm, usando espectrofotometría de absorción atómica evidenció la importancia de la influencia que pueden tener los contenidos de las partículas, según sus diámetros; el contenido de materia orgánica total y el pH de los sedimentos sobre las concentraciones biodisponibles de metales traza; además de que su actividad directa sobre los seres vivos ocurre a través del bloqueo de las funciones biológicas, es decir, la inactivación enzimática por la formación de enlaces entre el metal y los grupos -SH (sulfhidrilos) de las proteínas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos, La biodisponibilidad se encuentra relacionado con las condiciones físico químicas del ambiente, que decide la especiación y por lo tanto la concentración de metal libre y lábil (William Senior, 2009).

Los ecosistemas marino-costeros son ambientes receptores de la mayoría de los desechos procedentes del continente y pueden ser utilizados como un indicador sensitivo en el monitoreo espacial y temporal de contaminantes como metales pesados. Debido a ello es fundamental determinar el grado de contaminación por metales pesados de un ambiente, conocer su biodisponibilidad, es decir, la concentración de metal libre y lábil presente en el

prototipo. Para que los minerales pesados puedan ejecutar su toxicidad sobre un organismo, éstos deben encontrarse disponibles para ser captados por éste, es decir que el metal debe estar biodisponible.

En los sedimentos, los metales pesados contienen una fracción biodisponible y acumulable para los organismos acuáticos, la cual está conformada por metales adsorbidos a la superficie de las partículas de arcilla, asociados con los carbonatos y los oxihidróxidos de hierro-manganeso reactivos, por otra parte, poseen otra fracción de tipo residual, donde el metal forma parte del retículo cristalino de las partículas del sedimento (Marquez, 2009)

## **1.20. FACTORES FISICO-QUIMICOS AMBIENTALES.**

Son aquellos basados en determinaciones físicas sobre propiedades con implicaciones químicas y las consecuencias de que estos factores físico-químicos estén combinados tienen una gran influencia sobre el grado de toxicidad y sobre la incorporación de los metales pesados por la biota acuática.

### **1.20.1. pH.**

Perjudica a la especiación química y a la movilidad de algunos metales pesados en realidad el pH del sedimento juega un papel importante en las interacciones de los metales pesados con parámetros como la dureza del agua y con los componentes orgánicos, debido a eso existen diferentes maneras de medirlo; uno es mediante un procedimiento y otro in situ.

### **1.20.2. Temperatura**

Interviene sobre la solubilidad de los metales pesados al igual que el contenido de oxígeno disuelto perjudica de forma decisiva tanto a la distribución como al estado fisiológico de la biota del modo acuático del que va a depender la respuesta frente al toxico.

### 1.20.3. Materia Orgánica.

Es uno de los parámetros más realizados, debido a que tiene importancia y altera la distribución de los minerales pesados; se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en la forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos. Este análisis es importante para los estudios ambientales actúa, a través de la formación de los compuestos órgano metálicos, como trampa para la inmovilización de metales pesados. (Marcelo, 2005).

Los elementos húmicas y fulvicas, por su elevada capacidad de interacción con los iones metálicos, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y otras sustancias orgánicas y minerales para formar complejos solubles o insolubles en agua, de muy variadas naturaleza físico-química y variable estabilidad. Su determinación puede realizarse mediante técnicas diversas, aunque las más utilizadas son las que se basan en la valoración de reacciones de oxidación de la materia orgánica total mediante reactivos oxidantes, como puede ser el permanganato de potasio o el dicromato de potasio. También es posible su determinación indirecta a partir del contenido total en carbono de la muestra, mediante técnicas instrumentales. Pueden existir 6 tipos de reacciones:

- Disipación de minerales.
- Constitución de complejos metálicos solubles en agua.
- Creación de complejos metálicos de ligando mixto solubles en agua
- Evolución de adsorción/desorción (fase líquida) de iones metálicos
- Procesos de adsorción sobre superficies externas de minerales
- Desarrollo de adsorción sobre superficies interlaminares de minerales. (Chiang, 1992)

## **1.21. IMPORTANCIA DE LOS ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS**

Las exploraciones científicas han evidenciado los efectos negativos de los metales pesados en los sistemas y la salud del ser humano cuya exposición está relacionada con problemas de salud como: retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en los riñones, e, incluso, con casos de muerte.

Los metaloides y minerales pesados como el arsénico, cadmio, mercurio o plomo han verificado sus toxicidades ambientales al ser altamente dañinas para los humanos; por lo que merecen ser regulados de forma explícita (fenómeno de especiación). El plomo ha sido usado por la humanidad ampliamente y por ende es el que provoca más problemas y mayor preocupación en todo el mundo. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos, un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos (Sharma, Chaudhari, & Satyanarayan, 2011).

El metaloide más usado en funciones mineras en la extracción de oro, plata y cobre es el mercurio; puede trasladarse a grandes distancias una vez que es difundido a la atmósfera puede asentarse en medios acuáticos transformándose en metilmercurio (Potente neurotóxica). La deglución de alimentos contaminados (sobre todo pescado) representan un alto riesgo de intoxicación debido a su biotransformación y magnificación biológica a través de la cadena trófica (Idiris, 2008).

## **2. METODOLOGÍA**

La parte metodológica que se empleó en el análisis se presenta en dos secciones: la primera es el tratamiento de muestra, la cual consta de la preparación, determinación y evaluación de las concentraciones existentes, y la segunda sección consta de la evaluación de los parámetros de validación para el método correspondiente.

### **2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS**

El problema de calcular la polución por metales pesados en sedimentos es que los metales pesados se han formado y acumulado en los sedimentos de igual forma. (Planas, 2010).

Por ello es necesario comprobar la aportación antropogénica en los sedimentos, en este estudio se ha utilizándola normalización granulométrica, que implica la separación de las partículas contenidas en los sedimentos según su diámetro de grano existe una hipótesis en donde indica que la mayoría de minerales pesados se forman debido a una fuente antropogénica que concentran el tamaño de grano fino del sedimento y no el sedimento grueso debido a las elevadas superficies de adsorción, y también a la atracción iónica de la carga negativa de las partículas arcillosas. Mientras que los metales pesados se han originado de forma natural, se dividen equitativamente en los sedimentos, independientemente del tamaño de grano (Idiris, 2008).

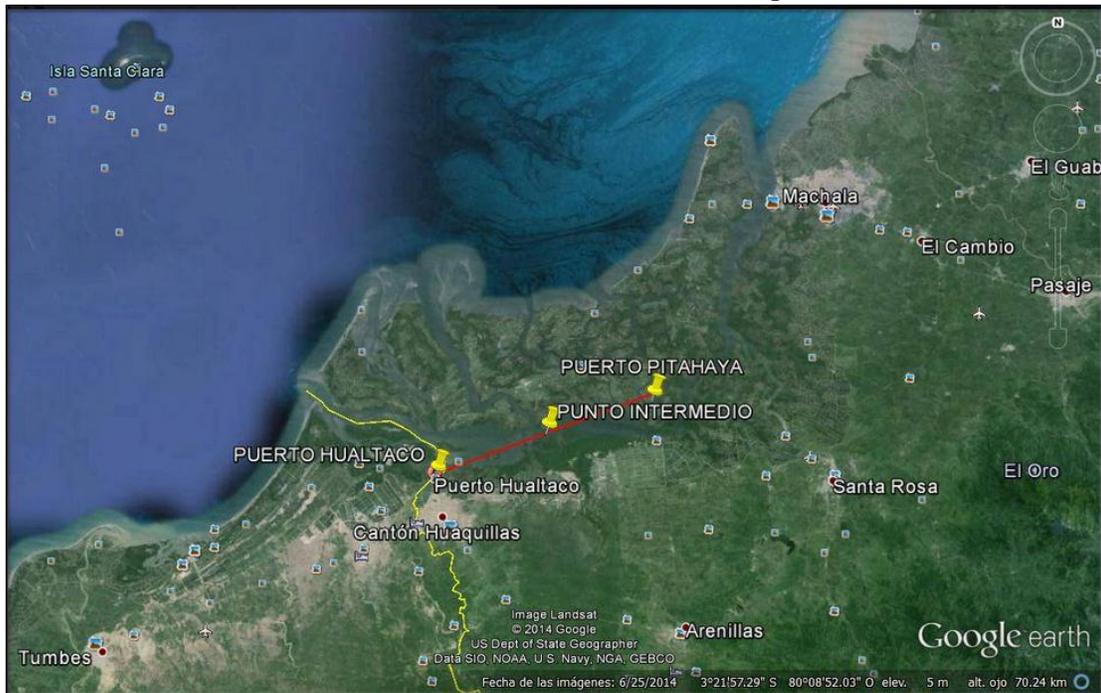
### **2.2. ÁREA DE ESTUDIO**

El estudio se realizara en el Estero Grande, que se extiende desde una parte del Estero Cayanca Grande que pertenece a Puerto Hualtaco hasta el Puerto Pitahaya lugar hasta donde se tomaran los puntos de referencia de muestreo; limitado con el Estero Grande.

Es un área del perfil costanero suroccidental; el territorio es plano, conformada en parte por montañas bajas y secas. Su zona alta la conforman las estribaciones de Tíoloma, Mullopungu y Chile. La temperatura promedio es de 23° C. La precipitación pluvial media es de 200 a

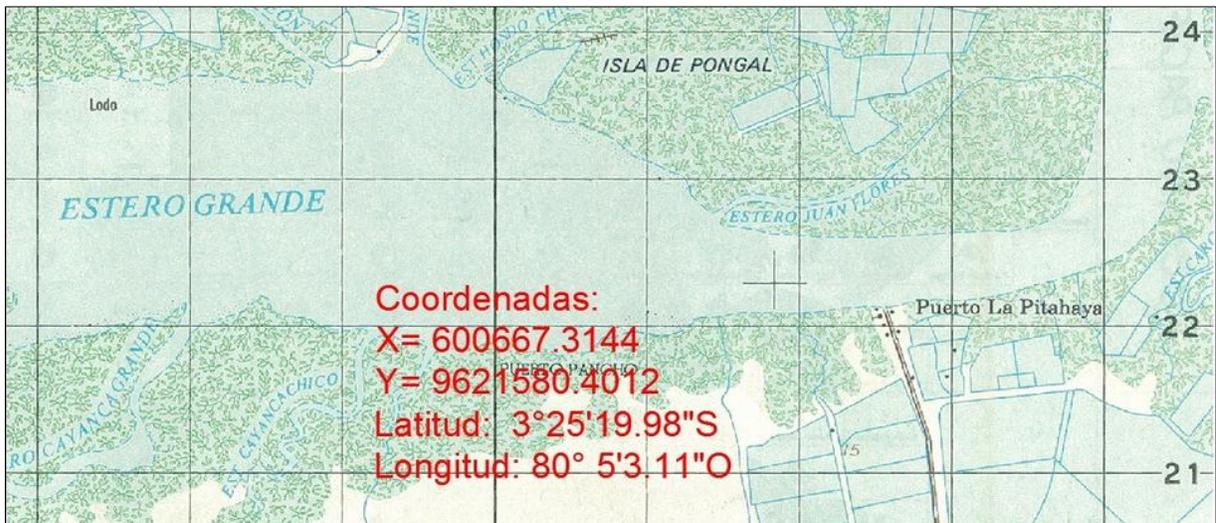
1.500 mms. La temperatura promedio del clima en la provincia es de 23 grados centígrados (Zulia, 2005-20013).

**FIGURA 2. PUNTOS DE MUESTREO (Mapa Satelital)**



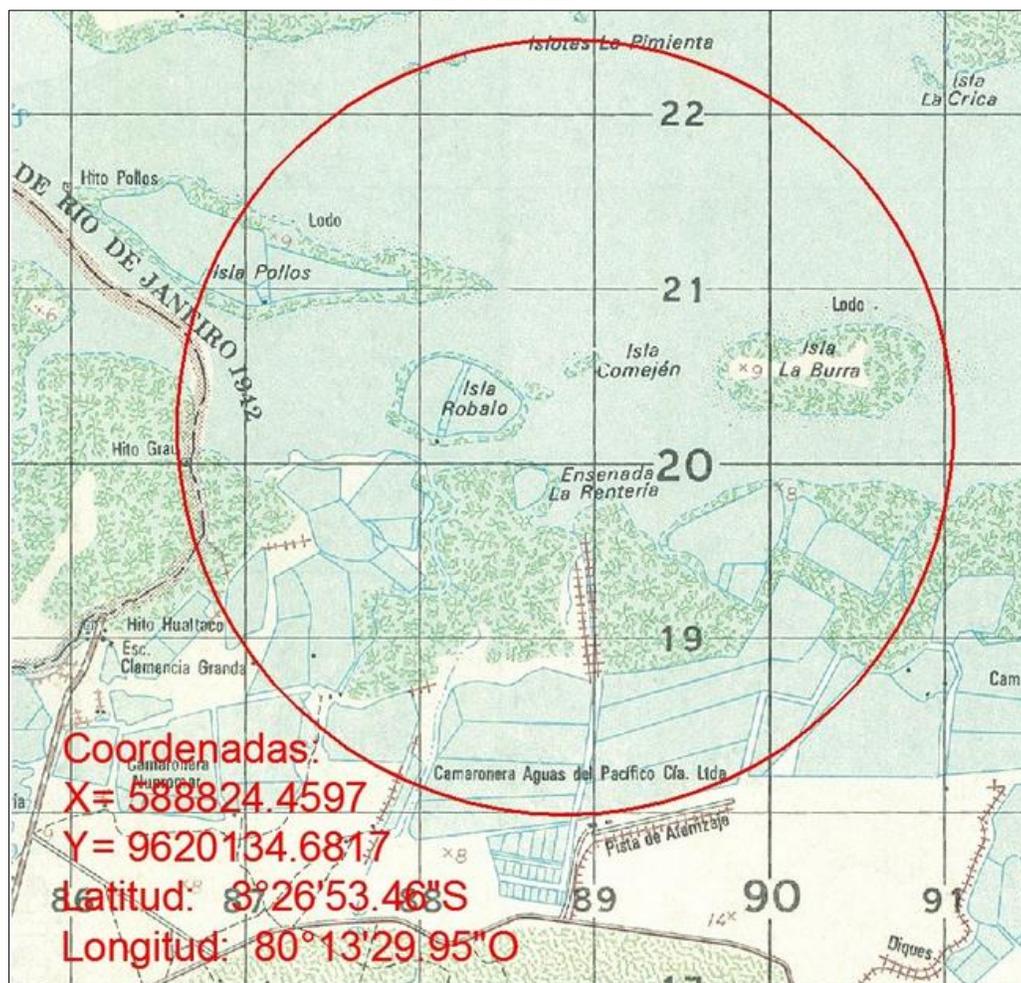
**FUENTE:** Google Earth, 2015

**FIGURA 3. VISTA GEOGRAFICA DE EL AREA DE MUESTREO PUERTO PITAHAYA**



**FUENTE:** Google Earth, 2015

**FIGURA 4. VISTA GEOGRAFICA DE EL AREA DE MUESTREO PUERTO HUALTACO**



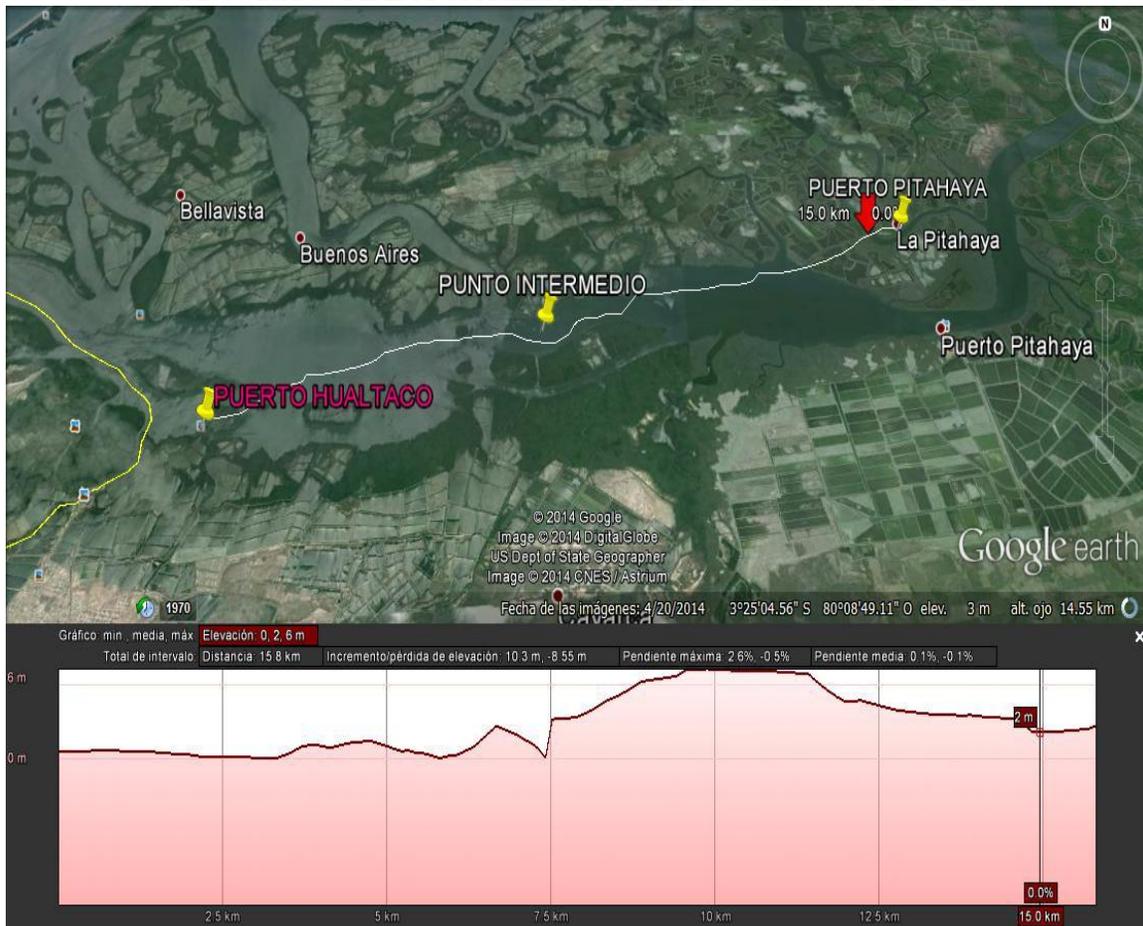
**FUENTE:** Google Earth, 2015

### 2.3. MUESTRAS

#### 2.3.1. Unidad de análisis.

Formada por la mayor parte de las muestras de sedimentos de la zona del Estero Grande que tiene un área aproximado de 30 km<sup>2</sup>

**FIGURA 5. MAPA SATELITAL DEL ESTERGO GRANDE**



**FUENTE:** Google Earth, 2015

### 2.3.2. Recolección de muestras.

Se recolectaran las muestras de acuerdo con las técnicas establecidos para no alterar la integridad de cada una de las matrices.

Los puntos de muestreo son el Puerto Hualtaco, Puerto Pitahaya y un Punto intermedio.

Estos puntos de muestreo fueron tomados en cuenta debido a que en ellos existe gran contaminación por las distintas fuentes de contaminación urbana, de empresas camaroneras etc.

Puerto pitahaya se toma como punto de muestreo debido a que se quiere tomar como referencia un punto más contaminado como lo es Puerto Pitahaya con otro que tenga menor grado de contaminación como lo es Hualtaco.

#### **2.3.2.1. Sedimentos.**

En cada una de los lugares se recolectaron las muestras tratando de cubrir zona del Estero Grande, y para cada punto de muestreo se recogieron 27 muestras de sedimentos a diferentes profundidades las cuales fueron tomadas desde un punto referencia con un GPS. Las muestras de sedimentos se tomaran en los primeros 10-30 cm de capa superficial con un tubo de polietileno lanzada desde un bote, de la cual se colectó sólo la parte central de la muestra de sedimento, para evitar una posible contaminación de la muestra con las paredes del tubo. Las muestras se transportaron al laboratorio en bolsas de polietileno previamente rotuladas y lavadas, luego fueron secadas en bandejas plásticas a 50 °C y fueron cribadas por una malla de Nylon de 65 µm.

### **2.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

En el laboratorio, las muestras fueron lavadas con agua des ionizada, posteriormente se tamizaron los sedimentos siguiendo un protocolo de pre-tratamiento para obtener resultados reproducibles y exactos (APHA, 1995).

### **2.5. CONSERVACIÓN DE LA MUESTRA**

Debido a que los las muestras son de sedimentos, la mejor manera de almacenar y preservar la muestra es secándola bajas temperaturas, y el almacenamiento en un medio exento de humedad por lo que es más conveniente es conveniente bolsas plásticas; secarla en estufa a 40°C hasta que la muestra esté libre de humedad asegurándose de mantenerlas en un desecador.

## **2.6. DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS DE LOS SEDIMENTOS**

Los procedimientos de digestión de muestras de suelo deben separarse eficazmente la matriz de la muestra, de forma que los analitos de interés sean completamente liberados y solubilizados de forma que sea compatible con el método analítico escogido para el análisis.

Las técnicas para la evaluación del contenido elemental total de una muestra requieren una solución homogénea como medio de análisis. El estudio de los suelos se ejecuta mediante la disolución de la muestra, ya sea por digestión ácida o mediante agentes de fusión.

Los procedimientos de disolución ácida se suelen preferir antes que las de fusión por su simplicidad y rapidez. Dentro de estas últimas, la separación ácida por microondas representa un método sencillo y rápido para la descomposición de suelos (Martinez, 2008).

El uso de la digestión por microondas, ésta ha ido mejorándose y siendo cada vez más acertado como un método de digestión efectivo. Usando esta digestión, no solo se han reducido los tiempos de digestión (en un factor entre 2 otros parámetros como la reducción de la contaminación, menos reactivos y muestra, una reducción de la pérdida de especies volátiles y una mejora en la seguridad).

Los ejemplares de muestras de sedimentos son una combinación de diferentes materiales, por ejemplo: otros minerales. Es por esto que son uno de los tipos de muestra con matrices más difícil. El reactivo o los reactivos utilizados en la digestión son un factor clave en la eficiencia de la digestión y dependen en gran medida de la matriz de la muestra a analizar y los elementos que se deben determinar. A parte de las muestras de agua, para el resto de muestras existe poco acuerdo en la bibliografía sobre las combinaciones de reactivos más eficientes para una misma matriz. Esto es porque la digestión depende también de otros factores como la proporción relativa de cada reactivo, los tiempos de digestión y la presión y la temperatura alcanzadas durante el procedimiento (Lamble & Hill, 1998)

## **2.7. CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

La espectroscopia de absorción atómica es una habilidad cuyo preámbulo al estudio químico es relativamente reciente. Arranca de 1955 con los trabajos del científico australiano A. Walsh y su comunicación titulada “Aplicación de la espectroscopia de absorción atómica al análisis químico”. Sin embargo, en otro aspecto, se podría decir que la absorción atómica ha sido conocida ya desde hace tiempo. Las líneas oscuras del espectro solar fueron observadas en la fecha ya lejana de 1802, y estudiadas por Joseph Fraunhofer en 1814, por lo que han sido denominadas “rayas de Fraunhofer”.

La espectroscopia de absorción atómica es una táctica para la detección y determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos tóxicos. (Šišperová, Glovinová, Budilová, & Pospíchal, 2011).

La composición, para su análisis, se tienen que romper en los átomos que los constituyen. Ellos se realizan por pulverización en una llama a alta temperatura. Un rayo luminoso de una cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas, que se evaporan en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia, por lo menos en parte, en átomos del elemento que se desea determinar. (Orozco & Cañizares, 2010).

## **2.8. ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR LLAMA.**

La espectroscopia de absorción atómica de llama es el modo más usado de la espectroscopia atómica. Por medio de esta, muchos iones metálicos pueden determinarse fácilmente en niveles de mg/Kg (ppm) lo que se ha convertido en un procedimiento experimental simple relativamente. En la destreza, el procedimiento se basa en una fuente de átomos elementales o

iones que están electrónicamente excitados por la luz monocromática, la absorción que se produce se mide por el dispositivo. (Rocha, 2000)

## 2.9. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA POR GENERADOR DE HIDRUIROS.

Los procedimientos de generador de hidruros simbolizan un método para introducir como un gas muestras que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo en un atomizador. Las técnicas incrementan los límites de detección para estos componentes por un factor de 10 a 100. Es por eso que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentraciones bajas. Esta toxicidad dicta también que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente (Furdokova & Docekal, 2009). Los hidruros volátiles se producen al agregar una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa de al 1% de boro hidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio.

Una reacción característica es:



El hidruro volátil en este caso arsina ( $\text{AsH}_3$ ) se desplaza hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo general un tubo de sílice calentado a muchos cientos de grados en un horno de tubo o una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión. La señal tiene una forma de pico similar a la que se tiene con la atomización electro térmico.



### **3.2. MATERIALES A UTILIZARSE.**

#### **3.2.1. Reactivos**

- Estándar de Plomo (Pb) de 1000 mg L-1
- Estándar de Mercurio (Hg) de 1000 mgL-1
- Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% J.T Baker
- Ácido clorhídrico (HCl) grado analítico 37% EMSURE
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) grado analítico 37% EMSURE
- Ácido acético.
- Permanganato de potasio grado analítico 5%
- Boro-Hidruro de sodio grado analítico
- Agua des-ionizada
- Papel filtro.

#### **3.2.2. Equipos**

- Balanza analítica Boeco-Alemania
- Mufla Thermoscientific F6018-USA
- pH-metro. Marca HACH
- Estufa Memmert U-15-Alemania
- GPS colorado 300mGarmin
- Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) (Shimadzu, AA 7000)
- Generador de Hidruros Zhimadzu VGA 77-Japon

### **3.3. MATERIAL DE VIDRIO**

- Matraz (50-250 ml)
- Beacker
- Erlenmeyer Superior

- Embudos
- Pipetas volumétricas de 1 ml, 5 ml, 10 ml
- Pipetas graduadas de 10 ml.
- Probeta Duran
- Vidrio reloj.
- Vasos de precipitación Superior
- Tamices
- Crisoles

### **3.4. OTROS MATERIALES**

- Bolsas de polietileno.
- Cuchillo plástico.

### **3.5. MÉTODOS**

#### **3.5.1. Tipo de Investigación**

##### **3.5.1.1. Transversal**

Este tipo de análisis sirvió para cuantificar la concentración de los metales mercurio y plomo, en las muestras de sedimentos, en un tiempo determinado, es decir que permite estimar la proporción y distribución de los metales en diferentes zonas.

##### **3.5.1.2. Experimental**

Los resultados se justificaron en los estudios químicos realizados en el Laboratorio de Investigación de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud para la Investigación de los sedimentos del Estero Grande.

### **3.6. MUESTREO, PRESERVACIÓN Y TRATAMIENTO PREVIO DE LAS MUESTRAS.**

El muestreo se llevó a cabo en el Estero Grande de la parroquia urbana del Cantón Huaquillas hasta Arenillas estas muestras, fueron analizadas y clasificadas teniendo en cuenta el tramo de donde fueron tomadas y el número del muestreo correspondiente. (Standard Methods for the examination of water and wastewater. APHA AWWA, WEF, 1995).

		LONGITUD	LATITUD
PUERTO HUALTACO	1	80°13'9.30"O	3°26'58.63"S
	2	80°12'48.54"O	3°26'53.56"S
	3	80°13'18.42"O	3°27'0.40"S

		LONGITUD	LATITUD
ZONA MEDIA	1	80° 9'55.90"O	3°26'20.58"S
	2	80° 8'38.79"O	3°26'41.37"S
	3	80° 9'44.84"O	3°26'51.50"S

		LONGITUD	LATITUD
PUERTO PITAHAYA	1	80° 5'49.97"O	3°26'6.13"S
	2	80° 4'24.65"O	3°25'30.77"S
	3	80° 4'2.93"O	3°25'20.72"S

### **3.7. MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN ÁCIDA DE Hg EN SEDIMENTOS.**

Se desecaron las muestras a 50-60°C en un calentador; se pulverizó la muestra con un mortero y se tamizaron con un tamiz de 65 µm, se guardó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 1 gramo de muestra en un tubo de digestión previamente lavado con una solución (1:1) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des ionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedaran adheridas a las paredes del tubo. Se adicionaron 3 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y 3 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, y se dejó reposar por 1 hora y se lo coloco en el termo reactor a 100°C por 4 horas, transcurrido este tiempo se centrifugo para transvasar el sobrenadante a un balón volumétrico de 10 ml y se enrazo con agua des ionizada. (Rojas, 2002).

### 3.8. MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN ÁCIDA DE Pb EN EL SEDIMENTO

Se deseco las muestras de sedimentos a 60°C en una estufa; y se pulverizó con un mortero, se tamizaron con un tamiz de 65 µm, se guardó en bolsas herméticas de polietileno. Se homogenizó el sedimento y se pesó 1 gramo de muestra en un erlenmeyer previamente lavado con una solución (1:1) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des ionizada, teniendo cuidado de que la muestra no quedara adherida a las paredes del Erlenmeyer. Se agregaron 3 ml de HCl concentrado y 9 ml HNO<sub>3</sub> concentrado (proporción (1:3) HCl/HNO<sub>3</sub>). Se sometió a calentamiento en un baño maría durante 3 horas a 85 °C. Las muestras fueron removidas del baño maría y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con un papel de poro de 0,45 µm sobre un balón aforado para remover los sólidos suspendidos y se aforaron a un volumen de 25ml según lo sugerido por (Clesceri, 1998)

**FIGURA 7.** ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

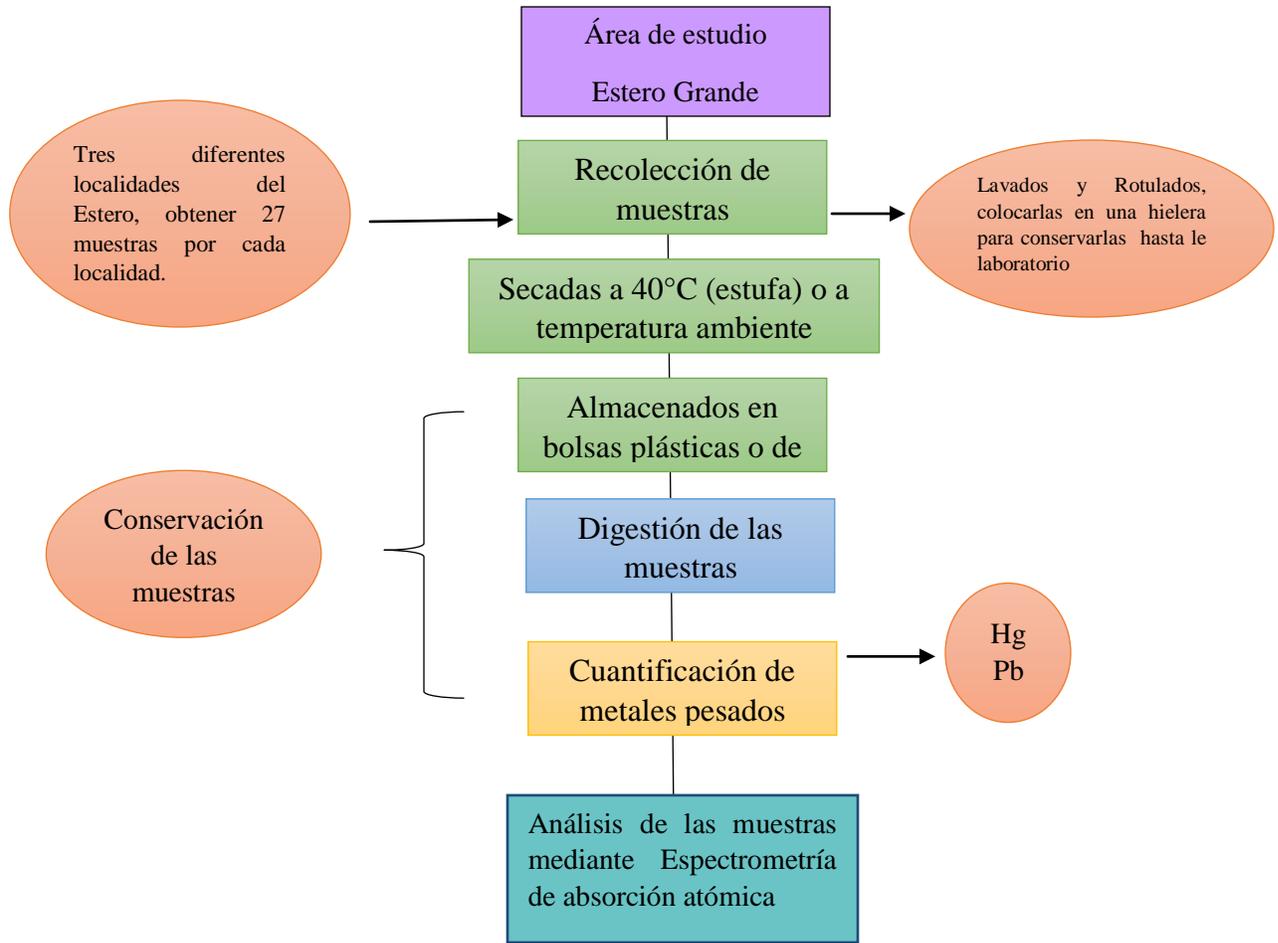


**Fuente:** Laboratorio de Investigación FCQS, 2015

### **3.9. PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO, MERCURIO, EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

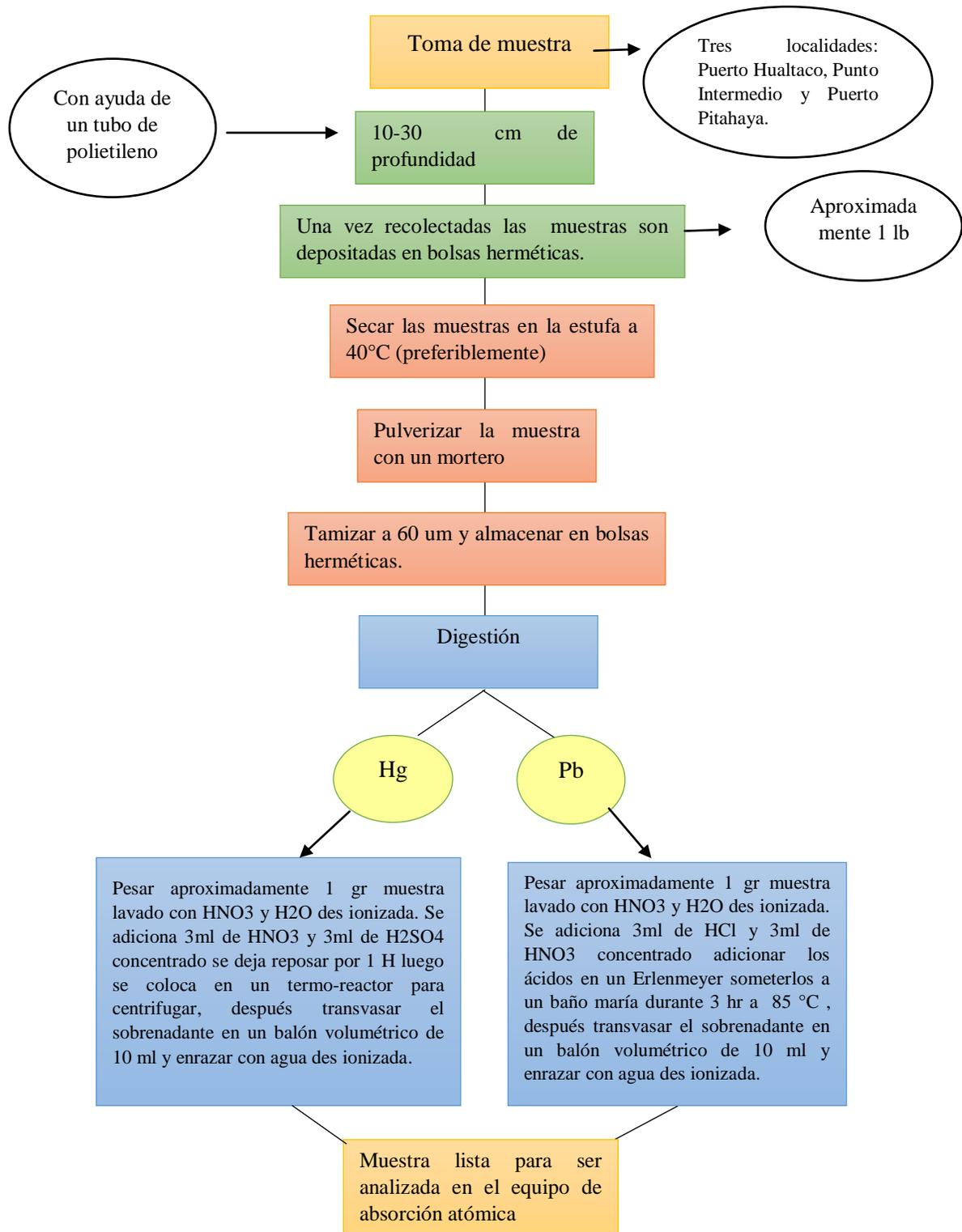
1. Se enciende el Espectrofotómetro de absorción atómica se deja que calienten las lámparas, se revisa que la presión de los gases estén dentro de los parámetros requeridos por el equipo.
2. Se proyecta el sistema de generación de hidruros para su ejecución de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se deberá optimizar: la concentración de los reactivos a utilizar, los caudales de líquido y del gas de purga (argón o nitrógeno), para obtener el máximo rendimiento de la configuración de cada sistema.
3. Se establece la célula de cuarzo en el campo óptico del espectrofotómetro usando en cada caso el sistema de ensamblaje proporcionado. El calentamiento de la célula puede ser electro térmico o por llama. En este último caso el carácter de la llama deberá ser oxidante.
4. Se coloca el AAS en condiciones de medir y se elige la longitud de onda de medida. En el caso del plomo es recomendable usar la línea de absorbancia 217 nm (KIRK, SAWYER, & HEGAN., 1999).

**FIGURA 8. ESQUEMA GENERAL DE LA METODOLOGIA APLICADA**



**FUENTE:** Ortega, 2015

**FIGURA 9. ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO Y ANÁLISIS DE LA MUESTRA POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**



FUENTE: Ortega, 2015

### **3.10. META LES TOTALES**

Se pesó 1,00 g de cada una de las muestras de sedimento seco y se sometieron a una digestión con 3 ml de una mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico 3:2:1 para lograr la mineralización total de los sedimentos por tres horas. Los extractos se filtraron y se diluyeron en balones aforados con agua des ionizada a un volumen constante de 25 ml, para ser determinados por adsorción atómica de llama.

### **3.11. METALES BIODISPONIBLES**

Se pesó 1,00 g de cada una de las muestras de sedimento seco y se extrajeron en ácido acético 10% con agitación constante a temperatura ambiente. Esta fracción contiene los metales adsorbidos en la superficie de las partículas, asociados con los carbonatos y los oxihidróxidos de Fe y Mn, los cuales se encuentran biodisponibles para los organismos marinos.

Para la determinación de mercurio se utilizó el método CVAA (Cool Vapour Atomic Absorption Spectrometry), basado en la reducción de los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre, mediante la digestión de la muestra con ácido nítrico. A 5 mL del filtrado se le agregaron 5 ml de ácido nítrico al 1,5%, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de Borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1%; las concentraciones se determinan por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (C.A. Aguilar-Ucán, 2009)

Todos los procedimientos analíticos se validaron con material de referencia (MESS-1 NRC y CRM 277 BCR para metales) teniendo resultados coincidentes con los valores de material certificado en más de un 90%.

### **3.12. MEDIDA DEL PH EN LOS SEDIMENTOS.**

Para medir el pH, se pesó 10 g de la muestra seca y disolviéndola en 50 ml de agua destilada, se agitó durante 5 min. La solución se dejó reposar durante 1h y se procedió a medir el pH a la solución.

La gran parte de los transformaciones que controlan la movilidad y biodisponibilidad de metales están influidos por los cambios de pH. Los valores típicos de pH en el medio natural varían ampliamente: en los suelos se encuentran en el rango 4 a 9 e incluso alcanzan valores más elevados; en los sedimentos marinos, los valores normales de pH son 6-8; y en zonas mineras se pueden alcanzar valores de pH 2. Un descenso en el pH produce la liberación de los metales del suelo o sedimento, los cuales pueden servir de micronutrientes para las plantas o alcanzar niveles tóxicos para los diversos organismos. Por tanto, es necesario evaluar la concentración de metal liberado a los distintos pH que puedan perjudicar al medio natural (Flores de Labardin, 2001).

### **3.13. DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS.**

La materia orgánica se diagnosticó, mediante la pérdida de peso que tuvo la muestra luego de ser calcinada entre 400° C y 450° C. Los materiales necesarios para esta técnica fueron: Horno de calcinación, crisol de porcelana y una balanza de precisión.

El método a seguir consistió en pesar un gramo de sedimento en un crisol de porcelana previamente tarado y se coloca en un horno de calcinación a 450°C durante seis horas. Luego de enfriar en desecador y se pesa, repitiendo la calcinación hasta peso constante para determinar la materia orgánica (NMX-AA-021, 1985).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICOS DE LOS SEDIMENTOS DE LAS TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE.

En el sedimento se determinó el pH, el contenido de materia orgánica, Temperatura y Granulometría. Que son propiedades que están estrechamente relacionados con el contenido de metales pesados en los mismos.

**Tabla 4.** Contenido de la granulometría, pH y Materia Orgánica de las diferentes localidades del Estero Grande.

		PUERTO HUALTACO	PUERTO PITAHAYA	ZONA MEDIA
ARENA GRUESA	> 0,787-0,787	48,04 ± 6,66	40,07 ± 46,58	42,72 ± 37,18
ARENA MEDIANA	0,33	4,81 ± 3,37	23,36 ± 3,00	28,43 ± 2,68
ARENA FINA	0,165-0,075	43,71 ± 35,77	35,35 ± 1,43	26,26 ± 4,91
ARENA MUY FINA	0,065	4,26 ± 4,39	1,57 ± 1,26	2,63 ± 1,51
pH		7,71 ± 0,39	4,05 ± 0,10	4,08 ± 0,32
T		23,9 ± 0,28	23,2 ± 0	22,75 ± 1,77
MATERIA ORGANICA		0,19 ± 0,07	0,18 ± 0,07	0,19 ± 0,04

**FUENTE:** Ortega, 2015

En la tabla 3, en cuanto a la composición granulometría del sedimento correspondientes a los sitios de muestreo la cual se realizó por medio de un tamiz en donde su proporción más fina equivale a 0,065 mm ; se encuentra en mayor contenido de arena gruesa y arena fina en las tres localidades aunque cabe manifestar que la de mayor predominación son el Puerto Hualtaco y el Puerto Pitahaya, mientras que la zona media tiene una mayor proporción de arena mediana en comparación con las dos otras localidades antes mencionadas, y en cuanto a la arena muy fina la de mayor proporción es la de Puerto Hualtaco.

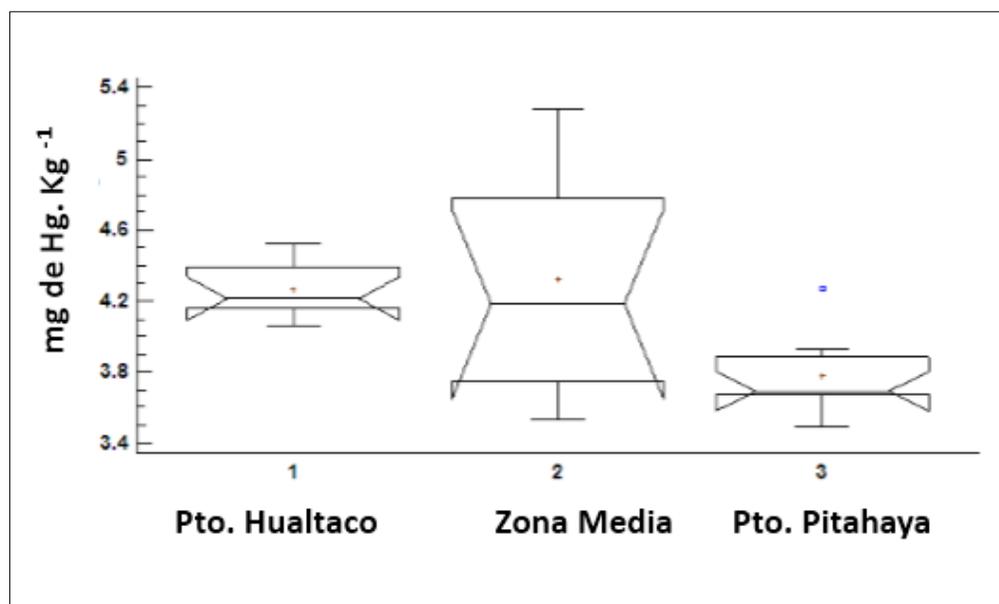
Mientras que en el pH tanto el Puerto Pitahaya como la Zona Media tienden hacer más acida en comparación con el Puerto Hualtaco que es el que tiene un pH más neutro, por lo tanto la

temperatura está relacionada con el pH y como se puede ver en la tabla las temperaturas más bajas son las de las localidades de Puerto Pitahaya y la Zona Media, ya que la temperatura del Puerto Hualtaco está más relacionada con la temperatura normal del medio ambiente.

El % de Materia orgánica oscilo entre 12%-35 en el Puerto Hualtaco y Zona Media mientras que en el Puerto Pitahaya los valores fueron 14%- 25%, lo que quiere decir que entre mayor porcentaje de materia orgánica y a su vez que la granulometría esta facilita la retención de metales pesados en esos sedimentos, Páez-Osuna et al, (1992), señaló que contenidos superiores al 20% representan a zonas de alta contaminación.

#### 4.2. CONCENTRACIÓN DE Hg DE LAS TRES LOCALIDADES DEL PERFIL COSTERO DE LA PROVINCIA DE EL ORO

**Grafico 1.** Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 10 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 8.0; P = 0.018).



FUENTE: Ortega, 2015

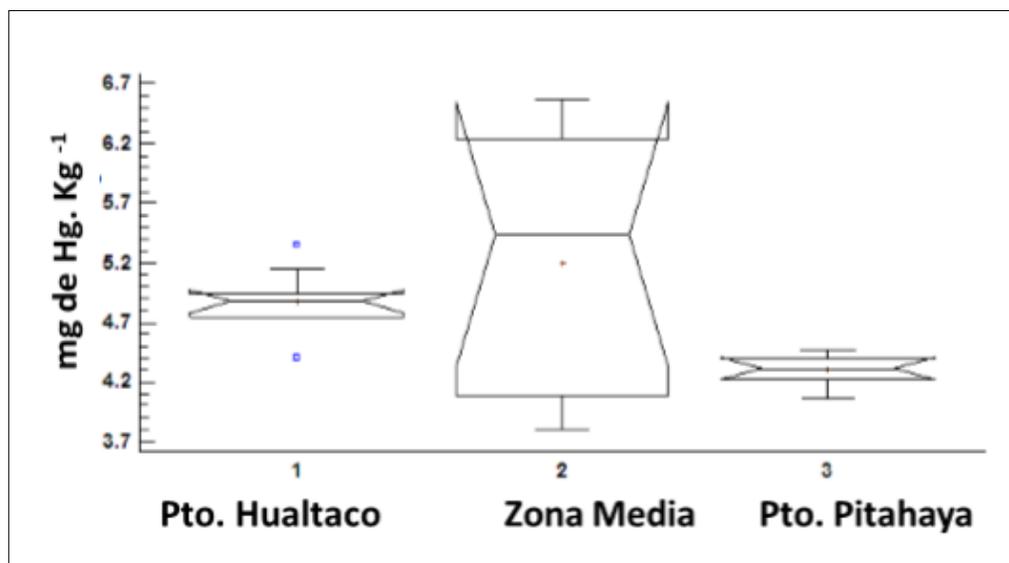
Se establecieron diferencias significativas en el contenido de mercurio presentes en sedimentos de 10 cm de profundidad, usando 27 muestras para llevar a cabo este análisis y

evidenciándose la menor concentración en el Pto. Pitahaya con un valor de 3,60 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> (3,78 ± 0,22), mientras que Pto. Hualtaco 4,3 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> 4,27± 0,15 y zona media 3,64 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> (4,32 ± 0,62) presentaron concentraciones similares (Grafico 1).

El método estadístico que se utilizó fue Kruskal-Wallis en el sedimento de las tres localidades del Estero Grande: Puerto Hualtaco señaló (KW= 8,00; P= 18), en el sedimento de la Zona Media (KW= 8,00; P= 16) y en el sedimento del Puerto Pitahaya señaló (KW= 8,00; P=8,00). Dando como resultado una mayor concentración en el Puerto Hualtaco.

Por lo tanto los niveles de mercurio encontrados en la bibliografía corresponden a: 0,17 (valor guía norma canadiense) y 0,48 mg/Kg (concentración de efecto probable - PEL) para la misma norma (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2013) 0,3 mg/Kg (referencia en norma Holandesa) (IADC/CEDA, 1997) y 0,5 mg.Kg<sup>-1</sup> (PEL norma EEUU de Norteamérica) (MacDonald et al., 2000). Lo que indica que las concentraciones tiene un intervalo de 0,17 y 0,5 mg/Kg. Debido a esto se pudo determinar que las concentraciones de mercurio encontrados superan los límites permisibles y las concentraciones de efecto probable (PEL) de todas las normas encontradas (citadas) en la bibliografía.

**Grafico 2.** Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 20 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 7,4; P = 0.024).



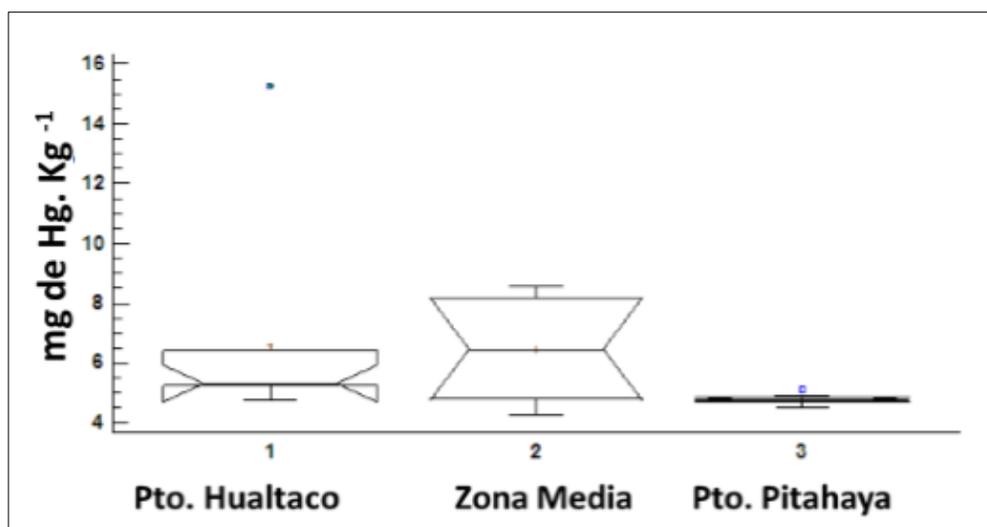
**FUENTE:** Ortega, 2015

En el grafico 2 se puede observar que comparando los tres puntos de referencia del Estero Grande y a su vez analizando 27 muestras se determina que el Puerto Pitahaya contiene 4,3 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> (4,30 ± 0,12) la cual resultado ser de menor concentración; mientras que Puerto Hualtaco 4,88 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> (4,88±0,26) y la Zona Media 5,20 mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> (5,20±1,10) resultado ser la de mayor concentración de Hg en los sedimentos a esta determinada profundidad, sosteniendo la misma teoría que el Grafico 1 en donde las de concentraciones similares siguen siendo las mismas localidades q en el presente Grafico 2.

La prueba estadística que se utilizó fue de Kruskal-Wallis en el sedimento de las tres localidades del Estero Grande: Puerto Hualtaco señaño (KW= 7,4; P= 17,0), en el sedimento de la Zona Media (KW= 7,4; P= 16,89) y en el sedimento del Puerto Pitahaya señaño (KW= 7,4; P=8,11). Dando como resultado una mayor concentración en el Puerto Hualtaco.

Por lo tanto se determinó que las concentraciones de mercurio encontrados superan los límites permisibles y las concentraciones de efecto probable (PEL) de todas las normas encontradas (citadas) en la bibliografía.

**Grafico 3.** Concentración de mercurio en sedimento superficiales de 30 cm de profundidad en tres localidades del Estero Grande (KW= 8.0; P = 0.018).



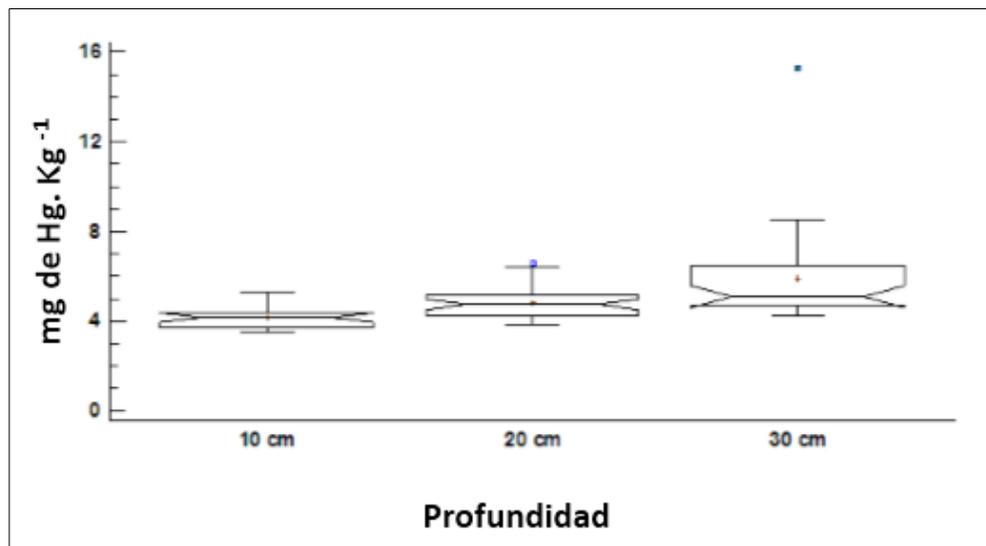
**FUENTE:** Ortega, 2015

Al comparar las medias y desviación estándar en las 27 muestras analizadas; el Puerto Hualtaco con la Zona media presenta concentraciones similares en cuanto a los mg de Hg. Kg<sup>-1</sup> y a su vez dando a conocer que el Puerto Pitahaya sigue siendo el menos contaminada por metales pesados.

La prueba estadística que se uso fue de Kruskal-Wallis en el sedimento de las tres localidades del Estero Grande: Puerto Hualtaco señalo (KW= 7,4; P= 17,1), en el sedimento de la Zona Media (KW= 7,4; P= 17,0) y en el sedimento del Puerto Pitahaya señalo (KW= 7,4; P=7,88). Dando como resultado una mayor concentración en el Puerto Hualtaco pero con una concentración insignificancia para la Zona media.

Debido a este análisis se pudo determinar que las concentraciones de mercurio encontrados superan los límites permisibles y las concentraciones de efecto probable (PEL) de todas las normas encontradas (citadas) en la bibliografía.

**Grafico 4.** Concentración de mercurio en sedimento superficiales de las diferentes profundidades en las tres localidades del Estero Grande (KW= 34,30; P = 3,54).



**FUENTE:** Ortega, 2015

En el gráfico 4 se muestran las diferentes profundidades de los sedimentos que se analizaron en la localidad del Estero Grande (Pto. Hualtaco, Zona Media y Pto. Pitahaya) en donde se expresa que cada profundidad tiene su promedio y su desviación estándar es decir 10 cm de profundidad ( $4,12 \pm 0,45$ ), 20 cm ( $4,79 \pm 0,73$ ) y 30 cm ( $5,93 \pm 2,24$ ), lo que ayuda a indicar que entre más profundidad mayor será el grado de concentración de Hg en los sedimentos.

La prueba que se realizó de Kruskal-Wallis en el sedimento de las tres localidades del Estero Grande: 10 cm señalo (KW= 8,00; P= 21,29), en el sedimento de 20 cm (KW= 8,00; P= 43,07) y en el sedimento de 30 cm señalo (KW= 8,00; P=58,62). Dando como resultados q la de mayor profundidad tiene mayor concentración de Hg. Lo que indica que las concentraciones tiene un intervalo de 0,17 y 0,5 mg/Kg.

Debido a esto se pudo determinar que las concentraciones de mercurio encontrados superan los límites permisibles y las concentraciones de efecto probable (PEL) de todas las normas encontradas (citadas) en la bibliografía.

#### **4.3. CONCENTRACIÓN DE Pb TOTAL Y BIODISPONIBLE EN LAS TRES LOCALIDADES DEL ESTERO GRANDE**

Se determinó que las concentraciones de plomo total y biodisponible en las muestras de sedimento, considerando las tres localidades del Estero Grande del Perfil Costanero, estaba por debajo del límite de detección del equipo de espectrometría de absorción atómica (AA-6300).

## 5. CONCLUSIONES

La principal amenaza de este tipo de contaminación no reside en su acumulación en la fracción sedimentable sino en los mecanismos de sorción-desorción y precipitación-disolución, dependientes de las condiciones físicas y químicas del estero, que provocan su re suspensión en la columna de agua dejándolos biodisponibles para la vegetación acuática.

La conclusión de esta investigación en general, manifestó que uno de los metales en estudio en muestras de sedimentos recolectados en las tres localidades del Estero Grande perfil costanero de la provincia de El Oro, en caso del Pb se encontró por debajo de los límites de detección del equipo por ende este resultado revela que este metal no es peligroso para la biota mariana, mientras que el contenido de Hg es elevado y esto podría causar efectos perjudiciales para el ecosistema acuático.

Las descargas directas de aguas servidas, desechos domésticos e industriales que presumiblemente estaría recibiendo el Estero., han causado el incremento de la cantidad de materia orgánica en el Puerto Hualtaco y Zona Media.

El mayor peligro del aumento en la concentración de metales pesados en los lechos sedimentarios es primordialmente su incorporación a las cadenas tróficas, su magnificación y bioacumulación en los organismos, y en su dificultad de eliminación.

Cabe recalcar Ecuador no cuenta con normativa ambiental para y es por ello recurrió a la Norma Internacional Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic life para saber si los resultados del contenido de estos metales tóxicos estaban dentro de los límites permisibles para los sedimentos marinos.

## 6. RECOMENDACIONES

- Sería ideal preservar y/o rehabilitar las áreas ecológicas sensibles mediante el mejoramiento de la calidad del agua, y de este modo ya no desechar residuos al mar y de esta forma que las especies bioacuáticas dispongan del hábitat ideal para su desarrollo, tal como era hace décadas antes de recibir las descargas de contaminantes que existen en la actualidad.
- Realizar una evaluación de metales pesados en los sedimentos sirva como una herramienta estandarizada para la localización de las fuentes de contaminación dentro de una unidad hidrológica, se recomienda establecer valores de referencia de línea base dentro del área de estudio, con el objetivo de diferenciar si las contribuciones son de origen natural o antropogénico. Estos valores de referencia se pueden obtener si el Ministerio de Medio Ambiente y otras agencias gubernamentales realizaran seguimientos regulares a las localidades que han sido objeto de estudio, los cuales debido a la profundidad estarán menos influenciados por los procesos de erosión y contaminación.
- Además, sería muy valioso complementar el análisis de metales pesados en el sedimento con el análisis de metales pesados en la columna de agua, para determinar su re movilización y biodisponibilidad.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V., Lodeiros, C., & Senior, W. a. (2002). Evaluacion de metales pesados en sedimentos en tres zonas litorales de Venezuela. Venezuela: INCI v.27 n.12.
- Adams, W. K. (1992). Sediment quality and aquatic life. Venezuela: Imprenta America.
- Adriano, D. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. En D. Adriano, Metals Pesads (pág. 533). Washington: Adventure Works.
- Adriazola, X. (1985). Determinación del nivel de mercurio y plomo en *Mytilus chilensis* ("Choritos"). Chile.: Universidad Austral de Chile.
- Ahumada, R. (1996). Conglomeración de metales en sedimentos y organismos recolectados en la región norte de los fiordos y canales del sur de Chile. Chile: Cimar-Fiordo 1.
- Alarcón, S. (2002). Cuantificación de Elementos químicos metálicos (Cd, Cu, Ni, Pb, Hg y As) en Agua de Mar y Sedimento de la Bahía de Puerto Montt., Chile: Juridica Chile.
- APHA, A. W. (1995). Standard Methods for the examination of water and sediments.
- Aquino, L. D. (1988). Aspectos físicos y químicos de la contaminación . Revista Internacional de Contaminación Ambiental., 2-4.
- Barah, E. J. (1995). Química Bio-inorgánica e orgánica. Madrid: McGraw Hill.
- Benoit J.M, M. R. (2001). Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida. Florida: PROF.
- Bisinoti, M. S. (2007). Seasonal Behavior of Mercury Species in water and sediments from Negro River Basin, Amazon, Brazil. Argentina : Sudamerica.
- Boszke L., K. A. (2003). Selected factors affecting the speciation of mercury in the bottom sediments: an overview. . Environment Stud.
- Boszke, L. K. (2004). Grain size partitioning of mercury in sediments of the middle Odra river. En L. K. Boszke, Grain size partitioning of mercury in sediments of the middle Odra river (págs. 125-138). Florida: Abbreviation Finder .

- Bryan, G. a. (1992). Bioavailability, Acumulation and Effects of Heavy Metals in Sediments Whith Special Reference to United Kingdom Estuaries. *Enviroment Pollution*, 89-131.
- C.A. Aguilar-Ucán, C. M.-R.-E. (2009). Metales Pesados en Sedimentos del arroyo La Caleta . *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 232-237.
- Campos, H. (1987). Los metales pesados, su contaminacion y sus efectos toxicos. *Contaminacion Ambiental*. Venezuela: Imprenta Americana.
- Canadian Envirinmental Quality Guidelines. (2013). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Envirinment, Pág. 4.
- Chiang, J. (1992). Metales pesados en sedimentos y organismos marinos provenientes de las zonas norte, centro y centro-sur de Chile. Niveles de mercurio en organismos marinos provenientes de Bahía TerraNova (Antartica). Chile: LOM Ediciones.
- Clesceri, L. (1998). Examination of water and wastewater. *Standard methods*, 25-34.
- Diaz, O. a. (2003). Avances en toxicologia de contaminantes quimicos en alimentos. Universidad de la Frontera: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo .
- Eisler, R. (2006). Mercury: Harzards to living organisms. Venezuela: Taylor and Francis.
- Erkerklin, E. c., Cano, G., A., G. R., & Vogel, E. (1997). *Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible*. Mexico: Internacional Thomson.
- Escobar, J. (2003). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. Region de Caribe y Cartagena: United Nations Publications.
- FAO/SIDA. (1963). Manual de metodos del medio ambiente acuatico. En FAO, Analisis de la presencia de metales y organoclorados en los peces. Documento Tecnico de Pesca (pág. 212). EE.UU: Adventure Works.
- Farnshaw, G. (1997). Plomo- Chemistry of the Element Pesads . En G. Farnshaw, *Metales Pesados* (pág. 2). Chile: Kactus.

- Fermín, I. (2002). Analisis geoquímico de los sedimentos superficiales de la. Venezuela: Planeta.
- Figuroa, M. (2004). Determinacion de metales Trazas (Ni, Pb, Cr, Cu y As) en Scirpus Califormicus. En M. Figuroa, Determinacion de metales Trazas (Ni, Pb, Cr, Cu y As) en Scirpus Califormicus (pág. 3). Chile: EL Mercurio Aguilar.
- Flores de Labardin, T. (2001). Quimica Organica. Mexico: Esfinge, Decimotercera.
- Forstner, U. A. (1993). Sediment quality and criteria development in Germany. Venezuela: Ediciones Ekare.
- Fuentes, N. (2000). Alteracion temporal y espacial de la concentración de metales traza en el estuario medio y superior del Río Valdivia. Chile: Nueva Patris.
- Furdíková, Z., & Dočekal, B. (2009). Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer. Spectrochimica Acta Part B, Pág. 323.
- Furdokova, Z., & Docekal, B. (2009). Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismulth hydrides in collection of selenium. Spectrochimica Acta Parte B, 323.
- GA., B. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. Limnology. Nature, 65-75.
- Galvin R, F. (2003). Evaluacion fisicoquimica y microbiologia de los sistemas acuaticos. Madrid: Diaz de Santos, S.A.
- Galvin, R. (2003). Fisicoquimica y microbiologia de los medios acuaticos, tratamiento y control de calidad de agua. Madrid: Diaz de Santos, S.A.
- GEMPSAMP. (1993). Anthropogenic Influences on Sedeiment Discharge to the Coastal Zone and Environmental Consequences. Mexico: Pax Mexico.
- GESAMP. (1980). Marine Implications of Coastal Area Development. Mexico: Pax Mexico.
- Gorski, P. A. (2006). Speciation of aqueous methylmercury influence uptake by a freshwater alga ( Selenastrum capricornutum). En P. A. Gorski, Influence the Mercury in the Human (págs. 534-540). EE.UU: Adventure Works.

- Griffith, M. K. (2001). Analysis of invertebrate in relation to enviromental gradients in Rocky Mountain streams. *Analitical Chemistry*, 489-505.
- Gustin, M. (2003). Mercury emissions from geologic sources significant. Chile: Nacional Quimantu.
- Heise, S. (2009). Sediments in oceans, from the perspective of sed net, the European Sediment. Network J. *Revista Scielo Peru*, 393-399.
- IADC/CEDA. (1997). Guide 2 - Conventions, Codes and Conditions, Merine Diposal and Land Diposal. International Association of Dredging Companies/Central Dredging Association.
- Idiris, A. (2008). Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level sediments from sudanese harbors along the red sea coast. Argentina: America Latina.
- Idris, A. (2008). Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea Coast. *.Microchemical Journal*, 159-163.
- Ingersoll, C. (1995). Sediment Test. In: "Fundamental of aquatic toxicology". Rand, G. M. Washintong D.C: PROF.
- Jairo, C. A. (2000). Perfil de la cooperación para la investigación científica marina en América Latina y el Caribe. Caribe: (LC/L.1499-P).
- Jaquelina Herrera, J. R. (2011). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del rio Pirro . Costa Rica : Editorial Costa Rica.
- KIRK, R., SAWYER, R., & H EGAN. (1999). Composición y análisis de alimentos de Pearson. Editorial Continental, México DF , pág. 153-157.
- Lacerda, L. (1997). Global mercury eissions from gold and silver mining. *Water Air, Soil Pollut.* En L. Lacerda, *Mercury Hardzard* (págs. 209-221). Buenos Aires: Divino.
- Lamble, J. ,, & Hill, S. J. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, Págs. 103-133.

- Lamble, J. K. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 103R-133.
- Lamble, J. K., & Hill, S. (1998). Microwave digestion procedures for environmental matrices the sediments. *Analyst*, 103-133.
- Long, E. &. (1991). *The potential for biological effects of sediment*. Mexico: Administration, Seattle,.
- Lopez, N. G. (2012). Análisis y cuantificación de metales pesados (pb, cd, ni y hg) en agua, sedimentos y bioacumulación en la especie rhandia del río cauca en el municipio de la virginia. Venezuela: Planeta Venezolano.
- MacDonald, D. I. (2000). Development and evaluation of metals pesads. EE.UU: Arch. Environ.
- Manahan, S. E. (2000). *Introduccion a la quimica Ambiental*. Chile: Editorial Reverte S.A.
- Mancilla -Villa, Ó. R. (2010-2011). Metales pesados totales y arsénico en el agua para. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (1), 1.
- Marcelo, V. H. (2005). Analisis de Metales Pesados en Biota (*Mytilus Chilensis*) y Sedimentos en la Bahía de Corral. Chile: Salo, S.A.
- Marcovecchio, J. A. (2001). Mercury distribution in estuarine environments from Argentina: thee detoxification and recovery of salt marshes after 15 years. Argentina: Guadalupe Verbo.
- Margen Branco, S. (1984). *Limnologia Sanitaria: estudio de la polucion de aguas continentales*. Washington: Washington, D.C. : Secretaría General de la Organización de Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.
- Mariani, C. &. (2007). La calidad del sedimento: La contaminación por metales puede ser una amenaza para los seres vivos. *Revista Ciencia Hoy*, 48-53.
- Marquez, A. (2009). Metales Totales y Biodisponibles en sediemntos recientes de la Laguna Los Patos, Estado Sucre Venezuela. *Revista Cientifica y Humanistica*, 87-97.

- Martínez, L. (2008). Presència, mobilitat i risc d'elements traça en sòls naturals. Programa de doctorat de recursos naturals i medi ambient, Págs. 287-297.
- Mas, A. y. (1993). valoración de efectos biológicos y disponibilidad de contaminantes en los sedimentos. Venezuela: Promociones y Publicaciones Universitarias S.A.
- Mountouris, A. V. (2002). Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Mar Pollut. Bull.* Washington: Adventure Works.
- Nelson, M. K.-B. (1993). Toxicity of contaminated sediments in dilution series with control sediments. *Chemosphere*. Venezuela : Bloque Dearmas.
- Nelson, P. (1996). Concentración de Metales Pesados Invertebrados, Helofitos y Sedimentos del Complejo Estuarial Valdiviano. Chile: UDP.
- Newman, M. &. (2003). "Fundamentals of Ecotoxicology". Boca Raton, FL. : Eds. Lewis .
- Newman, M. y. (2008). *Ecotoxicology: A comprehensive treatment of the natural systems*. Argentina: Taylor y Francis Group.
- NMX-AA-021. (1985). Environmental Protection-Soil Contamination-Organic Matter Determination. En NMX-AA-021, Protección al Ambiente-Determinación de materia Orgánica (págs. 24-26). Mexico: Grupo SM.
- NN. (2009). EPA. National recommended water quality criteria. . EEUU: Tor Books.
- Orozco, J. y. (2010). Espectrofotometría de Adsorción Atómica. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 37-43.
- Orozco, J., & Cañizares, M. (2010). Espectrofotometría UV-Vis. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, Págs. 37-43.
- Paine, P. (1994). *Mercury Hazard to living Organisms*. Argentina: Environment Protection Publications.
- Paredes, M. (1998). Determinación de Metales Pesados en dos especies de Bivalvos del Estuario de Valdivia y Bahía de Corral, mediante Análisis Electrotermico. Chile: Zig-Zag.

- Pietrini, R. V. (25 de Junio de 2010). Contaminacion ambiental: Biología y Ecología. CONACYT, 3-6. Obtenido de A Datum Corporation: [http://contaminacion-ambiente.blogspot.com/2006\\_10\\_01\\_archive.html](http://contaminacion-ambiente.blogspot.com/2006_10_01_archive.html)
- Planas, M. M. (2010). Estudio sobre metales pesados en la cuenca del Jequetepeque, Perú. Master thesis (pre-Bologna period), Págs. 17-18.
- Ramirez, A. V. (2008). Intoxicacion ocupacional por mercurio. Revista Scielo Peru, 12-22.
- Reddy, M. y. (2001). Fulvic acide-sulfide ion competition for mercury ion binding in the florida everglades. Chile: 89-104.
- Rocha, C. E. (2000). Principios basicos de absorcion atomica. Mexico: uch.
- Rojas, L. I. (2002). metals Heavy in green mussel (*Perna viridis*) and oysters (*Crassostrep*, sp) fron Trinidad and Venezuela Arch Environ Contam. Toxic. En L. I. Rojas, Heavy Metals (págs. 42: 410-415). EE.UU: McGraw-Hill.
- Ronco, D. A. (2011). Cuantificacion de efectos biológicos y fisicos de los sedimentos marinos. Buenos Aires: Universitaria de Buenos Aires.
- Salomon, W. y. (1985). Metals in the Hydrocycle ., Springer , Berlin.
- Selenius, O. A. (2005). Impacts of the Natural Environment on Public Health. Amsterdam: Elsevier Academic Press.
- Sharma, V., Chaudhari, P., & Satyanarayan, S. (2011). Toxicity assessment of free form of heavy metals in aqueous media on earthworm *Eudrillus eugeniae*. Water Science & Technology, Pág. 2434.
- Soto, M. (2001). Biodisponibilidad de Metales Pesados (Cd, Cu y Pb) en Sedimentos Marinos Superficiales Procedentes de las principales Zonas Ostricolas del Estado de Sonora. Universidad de Sonora.
- Standard Methods for the examination of water and wastewater. (1995). APHA, AWWA, WEF.
- Standard Methods for the examination of water and wastewater. APHA AWWA, WEF. (1995). EE.UU: Commons.

- Sznopek, J. y. (2000). The materials flow of mercury in the economies of the United States and world US Geological Survey Circular. En J. y. Sznopek, Mercury (pág. 28). Colorado: Roundup Washington Times.
- Tortorelli M. and Hernandez, D. (1995). Calidad de agua de un ambiente acuatico sometido a efluentes contaminantes. Ecosistemas de Aguas Continentales. En D. Tortorelli M. and Hernandez, Tomo I (págs. 217-230). Argentina: Ediciones Sur. La Plata.
- Wang, W. S. (1998). Bioavailability of inorganic and methylmercury to marine deposit feeding polychaete. Venezuela : Planeta Venezuela .
- William Senior, G. M. (2009). Metales Totales y Biodisponibles de los Sedimentos. Revista Scielo, 1-5.
- Wright, D. y. (2002). Environmental Toxicology. Colorado: Board April.
- Zhong, H. y. (2006). Sediment bound inorganic Hg extraction mechanisms in the gut fluids of marine deposit feeders. En H. y. Zhong, Sediments (págs. 6181-6186). Chile : LOM Ediciones.
- Zulia, U. d. (2005-20013). Sistemas de Localizar Lugares. Red de Revistas Científicas de América Latina, 5-8.

# **ANEXOS**



TOMA DE MUESTRA DE SEDIMENTOS.



MUESTRA OBTENIDA



MUESTRA DESECADA AL AMBIENTE



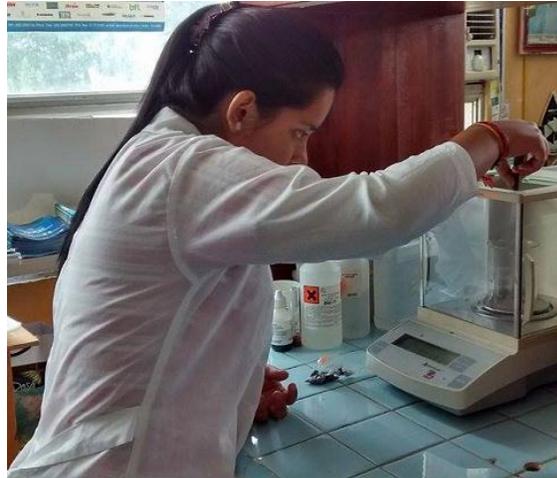
TRITURACION DE  
MUESTRAS



MUESTRAS LISTAS PARA SER  
TAMIZADAS



TAMIZACION DE  
MUESTRAS



PESANDO LAS MUESTRAS



FRASCOS EN DONDE SE COLOCO LA MUESTRA PESADA, Y SE REALIZA DIGESTIÓN ACIDA DE LAS MUESTRAS.



CENTRIFUGACION DE MUESTRAS.



MUESTRAS LISTAS PARA SER ANALIZADAS.



PREPARACION DE ESTÁNDAR PARA LA CALIBRACION DE EQUIPO DE EAA.



LECTURA DE LAS MUESTRAS CON EL EQUIPO DE EAA.

## MEDICIÓN DEL pH



PESANDO LA MUESTRA.



AGITACION DE LA MUESTRA



REPOSAR LAS MUESTRAS DURANTE 30 MIN.



MEDICION DEL pH

**FIRMA DE RESPONSABILIDAD**

**Diana Carolina Ortega T.**  
**Aspirante**

**Dr. Víctor Hugo González Carrasco, Mg. Sc.**  
**Tutor**