

CAPÍTULO 2

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTABLE EN LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA, ECUADOR

Data de aceite: 01/04/2024

Javier Valdivieso Kastner

Universidad Internacional SEK, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Quito, Ecuador
<https://orcid.org/0009-0009-6408-6142>

Katty Coral-Carrillo

Universidad Internacional SEK, Facultad de Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Quito, Ecuador
<https://orcid.org/0000-0002-1680-5650>

Jorge Esteban Oviedo

Universidad de Cantabria, Escuela de Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones
Santander España
<https://orcid.org/0000-0002-8397-3419>

mediante un embudo colector. Se tomaron muestras mensuales a partir de noviembre de 2016 hasta junio de 2017, siendo ocho muestras en total. Los datos que se obtuvieron permitieron la determinación de la dinámica de transporte de metales pesados en Material Particulado Sedimentable (MPs) dentro de la RBL y generaron un aporte para la construcción final de la línea base, que se utilizará como herramienta para la gestión óptima de la Reserva, constituyéndose en el primer aporte atmosférico a este tema. Se obtuvieron valores de MPS comprendidos entre 24.7 y 1,9 mg/cm². mes, y se estableció la estrecha correlación existente entre la concentración de MPs y la pluviosidad del sector. El **Cu** es el metal con mayor presencia en el MPs, sin embargo, no se encontró una correlación directa con la concentración de este metal en los sedimentos.

PALABRAS-CLAVE: materia en suspensión, partículas atmosféricas, calidad del aire, metales pesados, áreas naturales

RESUMEN: La presente investigación evaluó la concentración de metales pesados (Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb y V) contenidos en el material particulado sedimentable en la Reserva Biológica Limoncocha (RBL), por medio de un análisis químico por espectrofotometría con horno de grafito y gravimetría. Se implementó un equipo de muestreo pasivo basado en normativa internacional, capaz de captar la precipitación y las partículas sedimentables

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF HEAVY METALS THROUGH THE CHARACTERIZATION OF SEDIMENTABLE PARTICULATE MATERIAL IN THE LIMONCOCHA BIOLOGICAL RESERVE, ECUADOR

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

KEYWORDS: Air quality, Contamination, Protected areas, Dust, Atmosphere, Rainwater.

INTRODUCCIÓN

A casi tres siglos de la revolución industrial, la curva de demografía global ha descrito una tendencia de crecimiento exponencial, en contraste con la fluctuación del poder económico de cada país. Sin embargo, es la explotación indiscriminada de recursos naturales la que ha traído consecuencias catastróficas que se han convertido en una amenaza para la vida en el planeta, dejando un desequilibrio casi imposible de revertir (Gomes da Silva & Gouveia, 2020)

El material particulado en el aire, también conocido como aerosoles o partículas suspendidas, se refiere a pequeñas partículas sólidas o líquidas que están presentes en la atmósfera. Estas partículas pueden variar en tamaño, composición y origen, y tienen un impacto significativo en la calidad del aire y la salud humana. Se clasifican comúnmente en función de su diámetro aerodinámico, dividiéndose en Material Particulado Sedimentable (MP_s) que corresponden a las partículas más gruesas y que fácilmente sedimentan, partículas finas con tamaños menores a 10 μ (PM10) y partículas ultrafinas finas tamaños menores a 2.5 μ (PM2.5). Las partículas en suspensión y sedimentables pueden contener compuestos orgánicos, metales pesados y otras sustancias tóxicas, lo que las hace peligrosas para la salud humana y el medio ambiente. La exposición prolongada a altos niveles de material particulado puede estar asociada con problemas respiratorios, enfermedades cardiovasculares, impactos en el sistema nervioso y otros efectos adversos para la salud. (Coral- Carrillo et al., 2019, 2018)

En la reserva Biológica de Limoncocha se encuentra el Bloque 15 de producción petrolera, actualmente administrado por PetroEcuador, parte de su proceso de extracción y refinamiento consiste en extraer mezcla de gases provenientes de los pozos; el gas suele ser quemado a través de antorchas a manera de medida de seguridad. (Agurto Dimitri & Coral-Carrillo Katty, 2016) En tanto y en cuanto se mantenga la operación del Bloque, la antorcha seguirá encendida siendo una fuente significativa de contaminación hacia la atmósfera todo el día durante todo el año, hasta cuando se cambie este sistema de control.

Los contaminantes atmosféricos se clasifican de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas: partículas en suspensión y gases. Estos provienen en un gran porcentaje de fuentes móviles, en conjunto con procesos de combustión en industrias. La normativa ecuatoriana, contemplada en el Acuerdo Ministerial 97 A, Anexo 4, de la Norma de Calidad del Aire Ambiente, reconoce a: Partículas sedimentables, PM_{10} , $PM_{2.5}$, Dióxido de azufre (SO_2), Monóxido de Carbono (CO), Ozono (O_3) y Dióxido de nitrógeno (NO_2) como contaminantes convencionales del aire. Estos elementos contribuyen al cambio climático y pueden provocar afecciones a la salud, por lo cual su emisión a la atmósfera está regulada y controlada (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2015)

El contaminante atmosférico de interés para esta investigación es el material particulado sedimentable, este término se refiere a elementos sólidos de un diámetro aerodinámico entre 25- 45 μm en forma de cúmulos de partículas, polvos, aerosoles, arenas etc. Se encuentran suspendidos en el aire por lapso corto de tiempo, que pueden ser horas o días dependiendo de las condiciones meteorológicas. Su origen proviene principalmente de procesos de combustión en industrias como fabricación de químicos, metalúrgicas, generación de energía, gestión inadecuada de residuos, refinación y extracción de petróleo. (Coral- Carrillo et al., 2019; Coral-Carrillo & Oviedo-Costales, 2022). El material particulado generado puede contener partículas de óxidos metálicos debido a la quema de combustibles orgánicos e inorgánicos, que generalmente son utilizados en la cadena de proceso. De la misma manera, también existe un aporte natural de material, procedente del suelo debido a movilización, vientos y otros fenómenos atmosféricos. Al liberarse estas partículas se mantienen suspendidas hasta descender al suelo por medio de la lluvia o de su propio peso, transportándose así su contenido (Espinosa José et al., 2022; UIDR, 2019).

La acumulación de estas partículas provoca efectos significativos en el ambiente debido a la facilidad de su dispersión, por lo que puede llegar a desequilibrar las condiciones atmosféricas y ambientales. Al precipitar al suelo, puede permear en conjunto con el agua lluvia, lo que puede causar un cambio en las propiedades del suelo, pudiendo ser absorbido por las raíces de las plantas, dándose un proceso de esparcimiento y bioacumulación con metales traza. Esto representa un peligro para la conservación de especies y el mantenimiento de la población de fauna y flora en general. (Espinosa José et al., 2022; FAO, 2022; UIDR, 2019)

Los metales pesados se encuentran en el aire formando parte del material particulado, ya sea este PM₁₀, 2,5 o sedimentable. En este trabajo se evaluó la concentración de metales pesados (Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb y V) contenidos en el material particulado sedimentable en la Reserva Biológica Limoncocha (RBL), por medio de un análisis químico por espectrofotometría con horno de grafito y gravimetría.

La presencia de metales pesados traza en áreas de alto valor ecológico es motivo de especial atención debido a sus características de toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación.(Alloway, 2013; Coral-Carrillo Katty et al., 2023; Sakan et al., 2015)

La preocupación por los metales se debe a sus propiedades como la toxicidad, persistencia, biodisponibilidad y bioacumulación (Ali et al., 2019), lo que puede llevarlos a transferirse al agua circundante y, por ende, ingresar a la cadena alimentaria (Chapman, 2008; Ivanina & Sokolova, 2015). Tanto su presencia en el ambiente como su asociación con sedimentos, suelos y material particulado sólido en el aire, son resultado de actividades tanto naturales como humanas. El comportamiento ambiental de estos elementos potencialmente tóxicos en suelos, Material particulado sedimentable y sedimentos depende de varios factores, como su contenido, distribución y especiación, así como el contenido de materia orgánica y arcilla en la matriz sólida, además de las condiciones ambientales cambiantes, como el pH, el potencial redox y los niveles de ligandos orgánicos (Mazurek et al., 2017) , 2017). Todos estos factores influyen en los procesos que ocurren en suelos y sedimentos, como la adsorción-desorción, el redox, la precipitación, la solubilización, la floculación y la quelación, lo que a su vez afecta su movilidad y los posibles efectos sobre los organismos.(Coral-Carrillo et al., 2021, 2022)

Las comunidades enfrentan exposición a material particulado (MP) y metales pesados en el aire, ocasionalmente superando los límites establecidos por las leyes nacionales, lo que puede representar riesgos para la salud de las personas.(Legarreta Perusquia et al., 2016), estos metales, eventualmente se deponen en aguas, suelos y sedimentos de las áreas de influencia pudiendo incrementar la concentración de estas sustancias en estos compartimientos, pero adicionalmente, también pueden actuar como receptores de Material particulado con metales, provenientes del suelo, los sedimentos e incluso del agua. (Popoola et al., 2018)

Existen lugares con mayor vulnerabilidad a sufrir un episodio de contaminación, ya sea por la actividad antropogénica que se lleve a cabo o por su grado de intervención. Es decir, no será la misma magnitud si es que se tala una hectárea de bosque primario para construir una carretera, que si se abre la misma vía dentro de una ciudad. Por lo tanto, las autoridades han designado sitios de protección para la vida natural (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015)

En Ecuador, el Ministerio de Agua, Ambiente y Transición Ecológica (MAATE) se ha encargado de clasificar estos espacios en ocho categorías, en donde se encuentran: parques nacionales, reservas marinas, reservas ecológicas, reservas de producción de

flora y fauna, refugio de vida silvestre, áreas naturales de recreación, reservas geobotánicas y reservas biológicas. Esta última se considera como un área de conservación con una superficie superior a 10000 hectáreas que tiene como objetivo principal la conservación de ecosistemas completos y sus especies, poco alterados y con nivel de alteración mínimo por efecto de cualquier actividad. Esto significa que el uso de los recursos naturales estará restringido para garantizar el desarrollo de los procesos ecológicos. También es un sitio dedicado a la investigación en el campo ambiental con el fin de encontrar opciones de conservación. (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015)

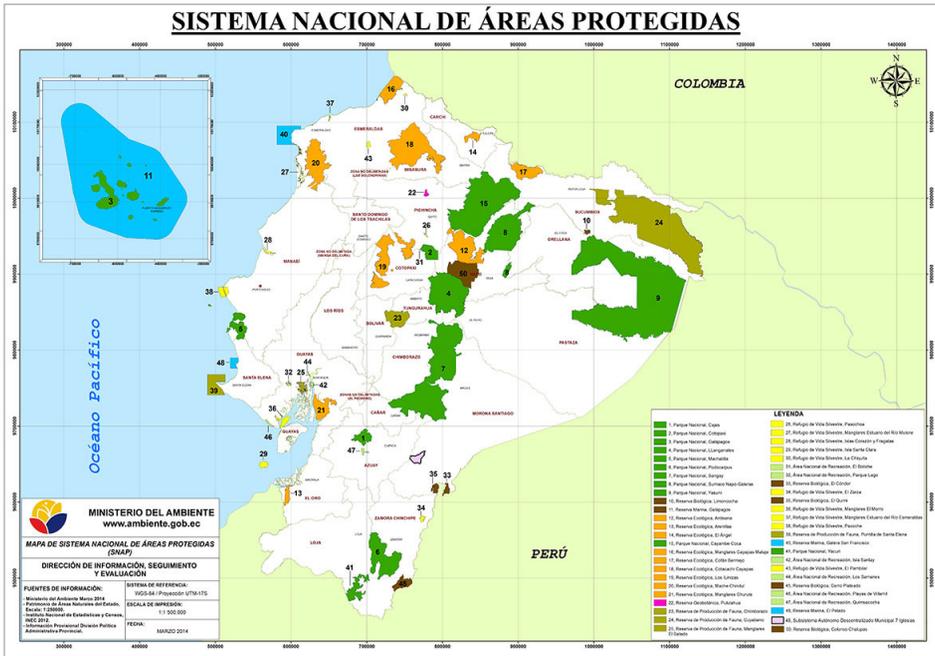


Ilustración 1. Mapa del Sistema Nacional de Áreas protegidas en Ecuador (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015)

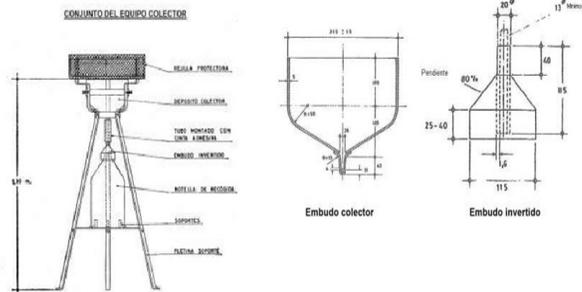
Limoncocha es una parroquia rural con una extensión de 4613 hectáreas, se encuentra ubicada en el cantón Shushufindi, en la provincia de Sucumbíos. Fue nombrada como Reserva Biológica en el año de 1985, teniendo como objetivo principal la protección de la Laguna de Limoncocha. Este cuerpo de agua abarca una superficie de 4.5 km² y está rodeado de un bosque húmedo tropical, el cual alberga aproximadamente 437 especies entre mamíferos, reptiles y anfibios; constituyéndose un área con alto índice de biodiversidad. (Neira & Younes, 2011) En consecuencia, la RBL, fue reconocida como sitio RAMSAR por la UNESCO en 1998, siendo un emblema de conservación y estudio en la región amazónica ecuatoriana. (Carrillo Ivonne et al., 2016; Jarrín et al., 2017; Neira et al., 2013; Valdivieso & Coral-Carrillo Katty, 2018)



Ilustración 2. Ubicación de la Reserva Biológica Limoncocha (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015)

La legislación ecuatoriana (AM 050), establece que para la medición de MPs se debe utilizar el Método gravimétrico mediante captación de partículas en envases abiertos, haciendo referencia al Método 502 “Methods of air Sampling and Analysis” 3rd Edition de Intersociety Committee de 1989, (Lodge & Intersociety Committee, 1989; Acuerdo Ministerial 050: Norma de Calidad de Aire Ambiente o Inmisión, 2011), sin entrar en descripciones detalladas del equipo a utilizar, por lo cual se procedió a buscar normativa internacional que permita una evaluación estandarizada, recurriendo a el Anexo V del Libro de Registro de Mediciones, en el capítulo de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera, desarrollado por la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, España (Libro de Registro de Mediciones, 2013) con cuya base se construyó el equipo de monitoreo de MPs y se realizaron los cálculos respectivos.

El mismo acuerdo (AM 050) establece en su artículo 4.1.2 las “*Normas generales para concentraciones de contaminantes criterio en el aire ambiente*”, la máxima concentración de MPs en muestras colectadas en 30 días de forma continua, estableciendo este valor en $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mes}^{-1}$.



Equipo de muestreo Pasivo de Material Particulado Sedimentable

Ilustración 3. Equipo de muestreo pasivo de Material particulado sedimentable construido para la realización de este trabajo Adaptado de (Libro de Registro de Mediciones, 2013)por Coral K

MATERIALES Y METODOS

Punto de muestreo

Se construyó e instaló el equipo de muestreo pasivo basado en normativa internacional del Gobierno de Cantabria, capaz de captar la precipitación y las partículas sedimentables mediante un embudo colector.

El equipo se ubicó en las inmediaciones de la estación científica de la Universidad Internacional SEK-Ecuador, dentro de una zona abierta, libre de masas arbóreas, construcciones verticales y demás objetos que puedan interrumpir el depósito de material particulado sedimentable MPs (Libro de Registro de Mediciones, 2013), en un espacio de aproximadamente 12 m a la redonda. (Valdivieso & Coral-Carrillo Katty, 2018). Atendiendo a estas características y por las condiciones de la zona de estudio, este era el lugar que mejor cumplía tanto condiciones técnicas como de seguridad física y ocupacional.



Ilustración 4. Mapa de Ubicación del Punto de muestreo (MPS) dentro de la RBL (Elaborado por Valdivieso J).

Metodología de Campo

Este trabajo inició con la construcción del equipo de muestreo (Ilustración 3), para lo cual se utilizaron las dimensiones y demás parámetros establecidos en el Anexo V del Libro de Registro de Mediciones, en el capítulo de Emisiones de Contaminantes a la Atmósfera, desarrollado por la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, España (2013). Esta adaptación fue necesaria, debido a que la Ley Ecuatoriana contemplada en el Acuerdo Ministerial 050, hace una referencia general del método, careciendo del diseño del equipo de muestreo necesario para esta investigación. En contraste, la normativa española dispone del diseño y dimensionamiento de un dispositivo específico, así como de la metodología para la captación del material particulado sedimentable MPs.

Siguiendo los criterios en la normativa cántabra, se construyó la rejilla protectora, depósito colector, soportes y trípode en acero inoxidable; (Ilustración 3) por otro lado, el frasco colector es de vidrio neutro, para de esta manera asegurar la toma de datos y su fiabilidad.

La Ilustración 5, tomada del Libro de registro de mediciones de Cantabria, muestra claramente las dimensiones utilizadas en la construcción del equipo, estas mediciones fueron validadas por los autores de este trabajo, con el cálculo de exactitud de la medida que indica la proximidad de una medida a su valor aceptado, y se expresa en términos de error, (Fernández José María, 2001). Luego de 10 mediciones por cada uno de los tres autores, se encontró un error inferior al 1%, validando así la funcionalidad del equipo

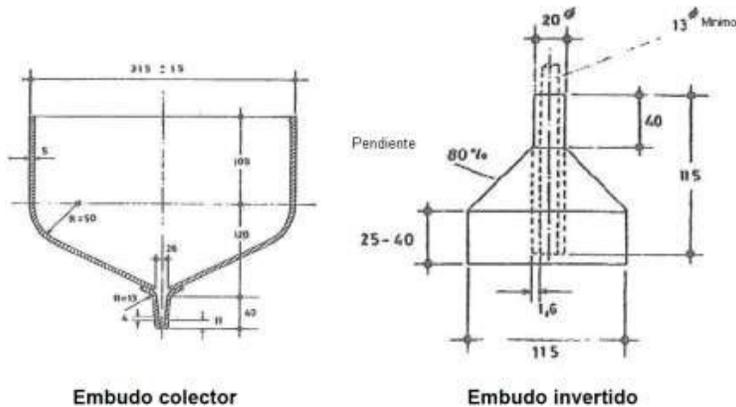


Ilustración 5. Dimensiones Embudo Colector (Libro de Registro de Mediciones, 2013)

El embudo tiene un factor de corrección (F), expresado en m^{-2} que multiplicado por el peso total del MPs en mg obtenido en una serie significativa de mediciones, representa la concentración de partículas sedimentables en $mg.m^{-2}$ y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$MPS = PT * F$$

Ecuación 1. Fórmula para el Cálculo de Material particulado Sedimentable en $mg.m^{-2}$ (Libro de Registro de Mediciones, 2013)

Donde MPS es la cantidad de material particulado sedimentable recolectado por el equipo en $mg.m^{-2}$, y F es el factor de corrección del equipo, establecido en la metodología española utilizada y ya establecida en párrafos anteriores. Para el cálculo de F , se utilizó la siguiente fórmula:

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

Ecuación 2. Factor de corrección del Equipo (Libro de Registro de Mediciones, 2013)

Donde D es el valor medio del diámetro del embudo, expresado en mm, resultante de realizar doce medidas de éste en distintos puntos de su circunferencia interior (Libro de Registro de Mediciones, 2013). Estas dimensiones se pueden observar en la ilustración 5 de este trabajo.

Debido a que la norma ecuatoriana así lo establece con su valor referencial de calidad de aire ambiente, la recolección de muestras fue continua durante 30 días (mensual), las unidades de reporte incluyen el periodo de muestreo, siendo $mg.m^{-2}.mes^{-1}$. (Valdivieso & Coral-Carrillo Katty, 2018)

Recolección de Muestras

El muestreo se realizó mensualmente a partir de noviembre de 2016 a junio de 2017 con un total de ocho meses de muestreo. El equipo de muestreo pasivo se dejaba colocado durante 30 días de forma continua, al tratarse de un depósito abierto, el colector también recibía agua lluvia conjuntamente con el material particulado sedimentable. El agua lluvia se depositaba dentro del frasco colector hasta que este se llenaba completamente. Después se trasvasaba a una caneca de 18 litros de volumen con tapa hermética. Una vez culminado el mes de muestreo se procedía al traslado de la muestra colectada al laboratorio para su posterior análisis.

Adicionalmente se mantuvo un diario de campo, manejado por una persona capacitada, en el cual se registraron los días que se trasvasa el recipiente y la medición de los parámetros.

Filtración de la muestra recolectada

Para llevar a cabo este procedimiento, se tuvieron en consideración las recomendaciones de instrucción técnica establecidas por la normativa española. Se procedió a montar una serie de soportes universales, embudos y balones aforados con un litro de capacidad, con el propósito de recoger el agua lluvia filtrada utilizando papeles filtro cualitativos previamente tarados e identificados, aplicando lo indicado por la Consejería de Medio Ambiente en 2013.

Gravimetría por Volatilización

Este método indirecto basado en el Estándar Methods: 2540 B "Sediments" consistió en pesar el precipitado obtenido, proceder a un secado a 105°C por 8 horas y tarar nuevamente el papel filtro, y por diferencia de masas se determinó la masa volatilizada. Al no ocurrir reacción al calentar el precipitado, el agua se evapora por efecto del calor y una vez libre de humedad se determina la masa de MPs. (APHA, 2017)

$$PT = PFS - PFP$$

Ecuación 3. Peso Total del MPS (APHA, 2017)

Donde:

PT es el Peso total del Material Particulado Sedimentable en mg.

PFS: Peso del papel filtro sin precipitado en mg.

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

Cálculo del Material Particulado Sedimentable en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mes}^{-1}$

Aplicando la Ecuación 1,

$$\text{MPs} = \text{PT} \cdot F$$

Se procedió, con los datos obtenidos experimentalmente, al cálculo de MPs mensual en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mes}^{-1}$

Secado e Incineración

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

Digestión

En la siguiente etapa se procedió a realizar el método EPA 3050B "Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils", Los metales fueron extraídos con un sistema de digestión ácida por microondas (CEM modelo Mars 5) siguiendo el Método normalizado SW-846 EPA Método 3051 A, (US EPA, 2007), que implicó la digestión de 0.1 g de muestra de sedimento con una mezcla de 9 mL de ácido nítrico (65%, calidad Suprapur) y 3 mL de ácido clorhídrico (30%, calidad Suprapur) en recipientes de teflón. Después de las digestiones, las muestras se diluyeron a 50 mL utilizando Agua Milli-Q y posteriormente fueron analizadas. (US EPA, 2007) La precisión del análisis fue comprobada con el material de Referencia 8704 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos.

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

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

Por otro lado, la cámara donde se posiciona el horno de grafito, está enlazada directamente con la lámpara, de esta manera empieza el proceso de calentamiento. El horno de grafito es un tubo hueco con una longitud de 2 cm y 5 cm de diámetro, capaz

de alcanzar temperaturas superiores a los 2000 °C, esta oquedad es donde se situará la muestra a analizar. Una vez que la corriente eléctrica pasa por el tubo, empieza el proceso de atomización aumentando la temperatura paulatinamente por lapso de un minuto aproximadamente (Carrillo Paredes Emma Ivonne & Martínez-Fresneda Miguel, 2016).



Ilustración 6. Equipo de Absorción Atómica con Horno de Grafito de la Universidad Internacional SEK utilizado. (Foto Valdivieso J)

En esta etapa se aplica la potencia máxima para elevar la temperatura del horno mientras que la muestra es volatilizada, disociándose en átomos libres, los cuales serán registrados por el haz de luz emitido, teniéndose así la absorción atómica, que revelará la concentración del analito (Robledo L & Castaño A, 2012)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

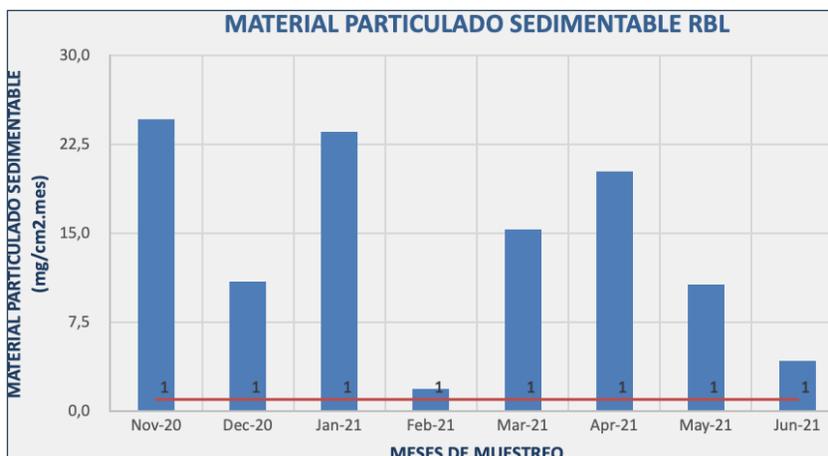


Ilustración 7. Material Particulado Sedimentable en la RBL 2017 (Valdivieso J)

Se obtuvieron valores de MPS comprendidos entre 24.7 y 1,9 mg.m⁻².mes⁻¹, que superan en todas las ocasiones el límite establecido por la Legislación Ecuatoriana en el Acuerdo Ministerial 050 “Norma de calidad de Aire Ambiente o nivel de inmisión”, de 1.0 mg/cm².mes. Adicionalmente se estableció la estrecha correlación existente entre la concentración entre del MPs y la pluviosidad del sector, como se puede apreciar siguiente ilustración.

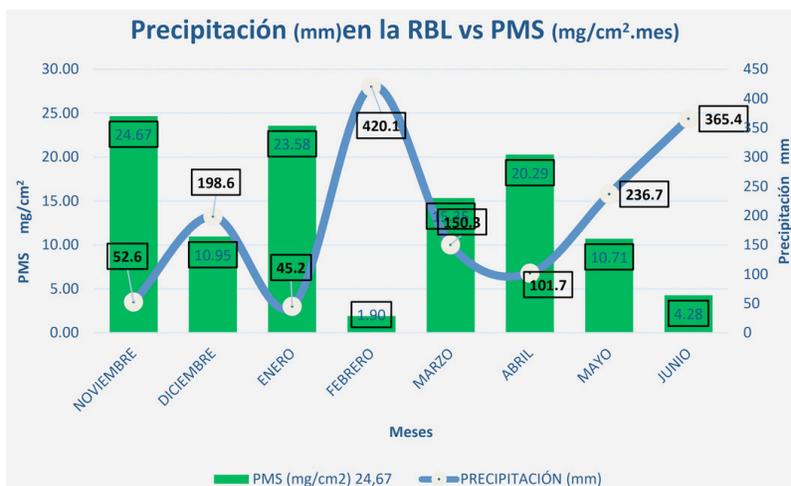


Ilustración 8. Precipitación vs MPs (Valdivieso J)

Dentro de la composición del Material Particulado Sedimentable existen partículas solubles e insolubles, por lo tanto, el MPS al ser arrastrado por el viento en dirección a la Laguna de Limoncocha, aporta a la composición de los sedimentos mediante las partículas insolubles antes mencionadas, como se puede apreciar en la Ilustración 9.

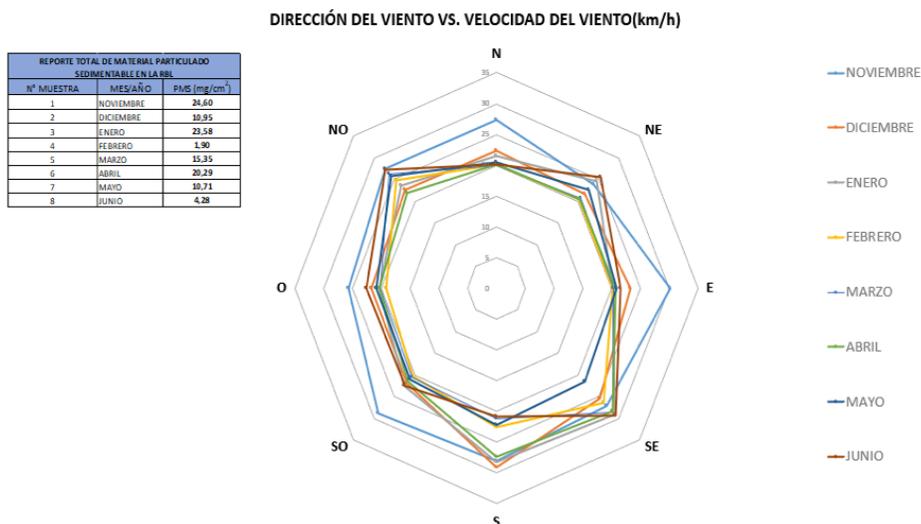


Ilustración 9. Dirección y Velocidad del Viento en la RBL (Valdivieso J)

La ilustración 9, correlaciona la dirección del viento en la zona con la concentración de MPs, se aprecia la concentración de MPs en los ocho meses de muestreo en comparación con la velocidad del viento (Estación Meteorológica UISEK), teniendo como direcciones predominantes Sur, Sureste y Este. Para la dirección Sur destaca los meses de diciembre, enero y abril. En el Sureste domina el mes de junio, mientras que para la dirección Este sobresale el mes de noviembre. Esto quiere decir que el Material Particulado Sedimentable está siendo arrastrado en dirección a la Laguna Limoncocha, teniendo allí su principal depósito.

El análisis de metales en el material particulado seco, arrojó valores de μg de metal por kg de material particulado sedimentable $\mu\text{g}/\text{kg}$. En la Tabla 1, se observan los valores de concentración de metales pesados medidos en el MPS, teniendo Cobre como el metal con mayor presencia dentro del análisis con valor promedio de 123,16 ppb. Por otro lado, Níquel es el metal con menor concentración, con un valor promedio de 8,72 ppb. Vanadio es el metal con una concentración fuera del límite de detección por el método utilizado.

Los resultados de Cobre y los otros metales van de la mano con los valores presentados por Coral K, Ruiz G y Víguri J, en varios estudios sobre suelos y sedimentos de la reserva Biológica de Limoncocha, (Coral-Carrillo et al., 2021, 2022; Mera José Antonio et al., 2019)

CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{kg}$) DE METALES PESADOS EN EL MATERIAL PARTICULADO SEDIMENTABLE DE LA RBL								
ELEMENTO	NOVIEMBRE	DICIEMBRE	ENERO	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO
CADMIO	4,5	10,6	13,5	7,6	6,4	62,3	4,4	40,8
COBALTO	12,5	11,4	13,7	9,4	8,5	22,6	17,3	31,6
COBRE	164,7	58,3	95,0	126,5	111,6	153,4	103,5	172,3
MANGANESO	4,2	4,9	3,9	2,5	3,0	4,5	3,2	4,2
NIQUEL	9,4	8,1	10,8	4,0	24,8	7,6	2,5	2,6
PLOMO	<0,1	0,4	33,2	167,9	22,6	13,7	<0,1	<0,1
VANADIO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ZINC	1,5	3,0	17,6	15,7	13,2	1,5	2,0	1,0

Tabla 1. Concentración ($\mu\text{g}/\text{kg}$) de metales pesados en el material particulado sedimentable de la RBL

Con los datos obtenidos se realizó un análisis de varianza ANOVA, para comparar las medias los grupos independientes de metales, para determinar si hay diferencias significativas entre ellas. El ANOVA permitió evaluar si las diferencias observadas entre las medias de los metales son mayores de lo que podría esperarse debido al azar. En otras palabras, buscó determinar si las diferencias entre los grupos de muestras y metales son estadísticamente significativas o simplemente se deben a la variabilidad aleatoria dentro de los datos. (Fernández José María, 2001). Los resultados del análisis ANOVA, realizado en el programa PAST se determinó que no existen diferencias significativas entre las medias de las muestras. Utilizando el ANOVA con la prueba de Kruskal y Wallis, se obtuvieron los siguientes resultados:

Kruskal-Wallis test for equal medians

$H(ch^2)$:	4.329
H_C (tie corrected):	4.352
p (same):	0.7385

There is no significant difference between sample medians

Tabla 2. Análisis ANOVA con la prueba de Kruskal y Wallis

CONCLUSIONES

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

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

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

Se evidenció el contenido de metales pesados dentro del Material Particulado Sedimentable, teniendo Cobre como el metal con mayor presencia dentro del análisis, con un valor promedio de 123,16 ppb. Por otro lado, Manganeso es el metal con menor concentración, con un valor promedio de 3,79 ppb. De la misma manera existe presencia de Cadmio, Cobalto, Níquel, Plomo y Zinc lo cual delata un foco de aportación de estos metales dentro de la Reserva Biológica Limoncocha, que puede deberse a una, varias o todas de las siguientes acciones antropogénicas: la actividad petrolera, la agricultura de la zona, la gestión inadecuada de residuos (Coral-Carrillo & Oviedo-Costales, 2022), el arrastre de partículas de suelo en áreas intervenidas, entre otras. A pesar de estos datos, no se puede establecer con la cantidad de datos obtenidos ni con los resultados, fuentes definitivas o exclusivas de metales en el material particulado, sin embargo, el presente trabajo es una herramienta de gestión ambiental de la Reserva, estableciéndose como línea base de este componente ambiental.

Dentro de la composición del Material Particulado Sedimentable existen partículas solubles e insolubles, por lo tanto, el MPS al ser arrastrado por el viento en dirección a la Laguna Limoncocha, aporta a la composición de los sedimentos mediante las partículas insolubles antes mencionadas. Igual conclusión a la anterior se puede aplicar a los suelos

de la reserva e incluso a la vegetación de la zona, lo que implica que el monitoreo de metales pesados en aguas, suelos, sedimentos y MP_s debe ser permanente en la Reserva Biológica de Limoncocha. (Valdivieso & Coral-Carrillo Katty, 2018), ampliando el número de puntos de muestreo para conocer si existen focos de aportaciones de Material Particulado Sedimentable, por ejemplo, en las inmediaciones de las comunidades, las zonas agrícolas y dentro del área de influencia de los pozos petroleros que se encuentran dentro de la Reserva Biológica Limoncocha. Esto con el fin de llegar a una mejor idea de la calidad de aire de la RBL.

La carencia de valores referenciales de metales en material particulado, dentro de la Normativa ambiental ecuatoriana para la inmisión es una carencia que debe ser subsanada, estableciendo niveles de alerta, alarma y emergencia como para los otros contaminantes establecidos en el AM 050, para esto se recomienda el uso de índices e indicadores que permitan, con base a, la información establecer estos valores referenciales. Como complemento, la normativa ecuatoriana no se especifica un equipo de muestreo para determinar Material Particulado Sedimentable, por lo tanto, se sugiere mantener un muestreador estándar para la medición de este parámetro, con el fin de obtener datos fiables y comparables para la cuantificación del mismo.

REFERENCIAS

Agurto Dimitri, & Coral-Carrillo Katty. (2016). "EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO, ALUMINIO Y COBRE EN AGUAS, SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA RESERVA BIOLÓGICA LIMONCOCHA PARA ESTABLECER LA LÍNEA BASE, 2015- 2016." Universidad Internacional SEK.

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

Alloway, B. J. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In *En B. Alloway, Heavy Metals in Soils* (pp. 11–50). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2

APHA, A. P. H. A. (2017). *Standart Methods for the examination of Water and Wastewater* (Bridgewater Laura, Ed.; 23rd ed.). APHA.

Carrillo Paredes Emma Ivonne, & Martínez-Fresneda Miguel. (2016). *CARACTERIZACIÓN Y PROPUESTA DE FUNCIONAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO DE LA LAGUNA DE LIMONCOCHA* [Tesis Maestría]. Universidad Internacional SEK.

Castaño Puerta Alfredo, & Robledo Vélez Laura Melissa. (2012). *Validación de la metodología para el análisis de los metales cadmio y plomo en agua tratada por absorción atómica con horno de grafito en el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira* [Tesis ingeniería]. Universidad Tecnológica de Pereira.

Chapman, P. M. (2008). Environmental risks of inorganic metals and metalloids: A continuing, evolving scientific odyssey. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(1), 5–40. <https://doi.org/10.1080/10807030701790272>

Coral- Carrillo, K., Oviedo, J. E., & Rodríguez, A. (2019). Evaluation of the chemical risk of the miners of the transfer station ET2 Zámbez by heavy metals in the breathable particulate material. *Espirales Revista Multidisciplinaria de Investigación*, 3(29), 106–128. <https://doi.org/10.31876/er.v3i29.595>

Coral- Carrillo, Katty., Rodríguez, Ana., & Oviedo, J. Esteban. (2018). Riesgo biológico en el aire respirable de los minadores de basura en la Et2 Zámbez en Quito-Ecuador. *Ambiente y Desarrollo*, 21(41), 79–92. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.ayd21-41.rbar>

Coral-Carrillo, K., Drouet, J. C., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Viguri Fuente, J. R. (2021). Spatial distribution and level of contamination of potentially toxic elements in sediments and soils of a biological reserve wetland, northern Amazon region of Ecuador. *Journal of Environmental Management*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112495>

Coral-Carrillo, K., & Oviedo-Costales, J. E. (2022). PODER CALORÍFICO SUPERIOR E INFERIOR DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS DE LA PARROQUIA LIMONCOCHA EN LA AMAZONIA ECUATORIANA. In *Medio ambiente: Preservación, salud y sobrevivencia 2* (pp. 24–36). Atena Editora. <https://doi.org/10.22533/at.ed.7052222073>

Coral-Carrillo, K., Rodríguez-Romero, A., Tovar-Sánchez, A., Ruiz-Gutiérrez, G., & Fuente, J. R. V. (2022). Geochemical baseline establishment, contamination level and ecological risk assessment of metals and As in the Limoncocha lagoon sediments, Ecuadorian Amazon region. *Journal of Soils and Sediments*, 22(1). <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03084-w>

Coral-Carrillo Katty, Ruiz Gema, & Viguri Javier. (2023). *Evaluación de la contaminación y del riesgo ecológico potencial de metales y As en sedimentos y suelos de la Reserva Biológica de Limoncocha, Amazonia Ecuatoriana*. Universidad de Cantabria.

Espinosa José, Moreno Julio, & Bernal Gustavo. (2022). *Suelos del Ecuador: Clasificación, uso y manejo* (Espinosa José, Moreno Julio, & Bernal Gustavo, Eds.; 1st ed.). Instituto Geográfico Militar. <https://www.geoportaligm.gob.ec/portal/index.php/estudios-geograficos/>

FAO, O. de las N. U. para la A. y la A. (2022, June 14). *Portal de Suelos de la FAO*.

Fernández José María. (2001). *La estadística en Química Analítica*.

Libro de Registro de mediciones, Norma Técnica (2013).

Gomes da Silva, F. J., & Gouveia, R. M. (2020). Global Population Growth and Industrial Impact on the Environment. In *Cleaner Production* (pp. 33–75). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23165-1_3

Ivanina, A. V., & Sokolova, I. M. (2015). Interactive effects of metal pollution and ocean acidification on physiology of marine organisms. *Current Zoology*, 61(4), 653–668. <https://doi.org/10.1093/czoolo/61.4.653>

Jarrín, A., Salazar, J., & Martínez, M. (2017). Evaluación del riesgo a la contaminación de los acuíferos de la Reserva Biológica de Limoncocha, Amazonía. *Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 652–664.

Legarreta Perusquia, A., Corral Avitia, A. Y., Delgado Rios, M., Torres Pérez, J., & Flores Marguez, J. P. (2016). Material particulado y metales pesados en aire en ciudades mexicanas. *CULCYT*, 56, 56–68.

Lodge, J. P., & Intersociety Committee. (1989). *Methods of air sampling and analysis* (J. P. Lodge & Intersociety Committee, Eds.; 3rd ed., Vol. 3).

Acuerdo Ministerial 050: Norma de Calidad de aire ambiente o inmisión, Norma de calidad (2011).

Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsior, M., Zdrożny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., Kępk, W., Tymczuk, M., & Orłowska, K. (2017). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, 168, 839–850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.126>

Mera José Antonio, Martínez-Fresneda Miguel, Salazar José, & Coral-Carrillo Katty. (2019). *DETECCIÓN DE METALES PESADOS EN SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES, FIJOS Y VOLÁTILES DE LA LAGUNA DE LIMONCOCHA: UN ESTUDIO PARA LA CONSERVACIÓN Y SALUD AMBIENTAL*. [THESIS]. UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK.

Ministerio de Ambiente del Ecuador. (2015). Acuerdo Ministerial 097 A. *Registro Oficial*, 387.

Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2015). *Info SNAP I Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador*. SISTEMA NACIONAL DE ÁREAS PROTEGIDAS DEL ECUADOR. <http://areasprotegidas.ambiente.gob.ec/es/areas-protegidas/reserva-biológica-limoncocha>

Neira, F., Suza, M., & Robles, K. (2013). Sustainable uses of biodiversity in a protected area of Ecuadorian Amazonia (2006-2011). *Letras Verdes. Revista Latinoamericana de Estudios Socioambientales FLACSO - Ecuador*, 14, 338–357.

Neira, F., & Younes, N. (2011). valoración multicriterial de los usos de subsistencia de la biodiversidad por parte de una comunidad Kichwa en la Reserva Biológica Limoncocha. In E. F. FLACSO, F. Neira, & N. Younes (Eds.), *Retos y amenazas en Yasuní* (pp. 137–152). FLACSO.

Popoola, L. T., Adebanjo, S. A., & Adeoye, B. K. (2018). Assessment of atmospheric particulate matter and heavy metals: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(5), 935–948. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1454-4>

Robledo L, & Castaño A. (2012). *Validación de la Metodología para el análisis de los metales Cadmio y Plomo en agua tratada por absorción atómica con horno de grafito en el Laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. (Universidad Tecnológica de Pereira, Ed.; 1st ed., Vol. 1).

Sakan, S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Sakan, N., & Đorđević, D. (2015). Evaluation of sediment contamination with heavy metals: the importance of determining appropriate background content and suitable element for normalization. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(1), 97–113. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9633-4>

UIDR. (2019). *La textura en suelos Agrícolas*. Universidad Internacional del Riego. <https://www.universidadderiego.com/la-textura-en-los-suelos-agricolas/>

US EPA. (2007). Method 3051A (SW-846). In *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils*. (Vol. 3, Issue September). <https://www.epa.gov/hw-sw846>

Valdivieso, J., & Coral-Carrillo Katty. (2018). "Determinación de la concentración de metales pesados mediante la caracterización de material particulado sedimentable en la reserva biológica LIMONCOCHA, Noviembre de 2016 a Junio 2017." [https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/2786/2/TESIS MPS VALDIVIESO KASTNER ESTEBAN J.pdf](https://repositorio.uisek.edu.ec/bitstream/123456789/2786/2/TESIS%20MPS%20VALDIVIESO%20KASTNER%20ESTEBAN%20J.pdf)