



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

“APLICACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL
SELECTIVA PARA DETERMINAR LOS INDICES DE GEO-
ACUMULACIÓN DE MÜLLER Y DE CARGA CONTAMINANTE
COMO INDICADORES DEL IMPACTO AMBIENTAL POR
METALES PESADOS BIODISPONIBLES EN SEDIMENTOS
DE LOS RIOS DAULE Y BABAHOYO”

PROYECTO INTEGRADOR

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

**María Gabriela Eguez Santana
Carla Joselyne Torres Intriago**

**Guayaquil – Ecuador
2016**

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

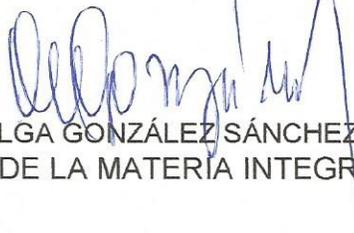
INFORME DEL PROFESOR DE LA MATERIA INTEGRADORA

Habiendo sido nombrada PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA de las señoritas

MARÍA GABRIELA EGUEZ SANTANA
CARLA JOSELYNE TORRES INTRIAGO

Con el tema del proyecto integrador "Aplicación del Método de Extracción Secuencial Selectiva para determinar el Índice de Geo-Acumulación de Müller y el Índice de Carga Contaminante como Indicadores del Impacto Ambiental por Metales Pesado Biodisponibles en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo", previa a la obtención del título de **INGENIERO QUÍMICO**, me permito informar que he leído el contenido y he revisado el formato del proyecto integrador, luego de lo cual indico que estoy de acuerdo en que el mismo se lo ha desarrollado conforme a los lineamientos de la Unidad de Titulación Especial de la ESPOL.

Guayaquil, 13 de Septiembre del 2016



ING. QUÍM. OLGA GONZÁLEZ SÁNCHEZ, Ph.D.
PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

INFORME DEL PROFESOR DE LA MATERIA INTEGRADORA

Habiendo sido nombrada PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA de la
señorita

MARÍA GABRIELA EGUEZ SANTANA

Con el tema del proyecto integrador "Aplicación del Método de Extracción Secuencial Selectiva para determinar el Índice de Geo-Acumulación de Müller y el Índice de Carga Contaminante como Indicadores del Impacto Ambiental por Metales Pesado Biodisponibles en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo", previa a la obtención del título de **INGENIERO QUÍMICO**, me permito informar que he leído el contenido y he revisado el formato del proyecto integrador, luego de lo cual indico que estoy de acuerdo en que el mismo se lo ha desarrollado conforme a los lineamientos de la Unidad de Titulación Especial de la ESPOL.

Guayaquil, 13 de Septiembre del 2016



ING. QUÍM. OLGA GONZÁLEZ SÁNCHEZ, Ph.D.
PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

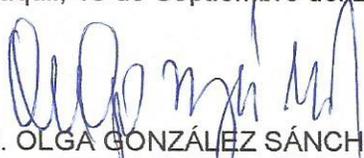
INFORME DEL PROFESOR DE LA MATERIA INTEGRADORA

Habiendo sido nombrada PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA de la
señorita

CARLA JOSELYNE TORRES INTRIAGO

Con el tema del proyecto integrador "Aplicación del Método de Extracción Secuencial Selectiva para determinar el Índice de Geo-Acumulación de Müller y el Índice de Carga Contaminante como Indicadores del Impacto Ambiental por Metales Pesado Biodisponibles en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo", previa a la obtención del título de **INGENIERO QUÍMICO**, me permito informar que he leído el contenido y he revisado el formato del proyecto integrador, luego de lo cual indico que estoy de acuerdo en que el mismo se lo ha desarrollado conforme a los lineamientos de la Unidad de Titulación Especial de la ESPOL.

Guayaquil, 13 de Septiembre del 2016



ING. QUÍM. OLGA GONZÁLEZ SÁNCHEZ, Ph.D.
PROFESORA DE LA MATERIA INTEGRADORA

AGRADECIMIENTOS

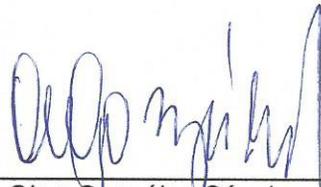
A nuestra directora de tesis Ph.D. Olga González Sánchez, la Ingeniera Karen Guarco Rodríguez y la Ingeniera Laila Santana Aguilar, las cuales aportaron con sus conocimientos para la ejecución de los procedimientos y análisis junto al laboratorio de Espectrometría por medio del cual se obtuvieron los resultados necesarios para la culminación de la investigación.

Por último, a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron positivamente a la realización de este proyecto.

DEDICATORIA

A nuestras familias, quienes durante todo este tiempo han creído en nosotras y nos han mostrado su apoyo incondicional.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



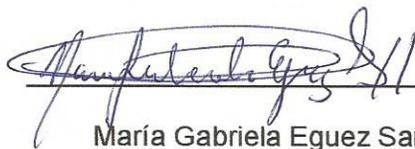
Ph.D. Olga González Sánchez
TUTORA DEL PROYECTO INTEGRADOR



Ph.D. Pablo Teja Hinojosa
COORDINADOR DE CARRERA

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto Integrador de Graduación, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”.



María Gabriela Eguez Santana



Carla Joselyne Torres Intriago

RESUMEN

La mayoría de los ríos del Ecuador están siendo contaminados rápidamente, y dada la vulnerabilidad a la contaminación de los sistemas acuáticos, se vuelve imperativo analizar el contenido de metales pesados en sedimentos. Estos se pueden evaluar mediante dos formas: determinando la concentración total de metales o aplicando la extracción secuencial selectiva que permite diferenciar las formas en que se encuentra adherido el metal al sustrato.

La presente investigación busca aplicar una variación de la técnica de extracción secuencial selectiva propuesta por Tessier como un procedimiento útil para determinar los niveles de biodisponibilidad de metales pesado en sedimentos fluviales de los Ríos Daule y Babahoyo, específicamente Zn, Pb y Cu.

Los resultados de ESS en sus fracciones individuales indican que los elementos de estudio, plomo, cobre y cinc predominan en la fracción orgánica y en porcentajes variables en las fracciones de cationes intercambiables, a los carbonatos y a la ligada a minerales de hierro y manganeso.

Las diferencias que se reportan en el presente trabajo permite determinar la magnitud de la contaminación por metales mediante la aplicación de un conjunto de métodos complementarios para la evaluación de la calidad de los

sedimentos, como son, el índice de geoacumulación de Müller y el índice de carga contaminante, los cuales establecen la contaminación global de los tres metales para cada punto de muestreo y facilitan la comparación con los lineamientos de calidad de sedimentos (USEPA) y calidad de agua descritas en el TULMAS.

Los índices Geoacumulación mostraron que el sedimento en los puntos de muestreos del río Babahoyo se enriquecen de los metales en el siguiente orden: $Cu > Zn > Pb$; mientras que, para el río Daule los metales se encuentran enriquecidos en el siguiente orden: $Zn > Cu > Pb$.

El análisis del Índice de carga contaminante sugirió que las concentraciones los puntos RB001, RB002, RB006 y RB-RD025 presentan un PLI mayor a 1 clasificando el sedimento de estos puntos como fuertemente contaminados.

Los resultados del análisis comparativo con las regulaciones Internacionales como la USEPA indican que: para el río Babahoyo el contenido de Pb presente en los sedimentos no sobrepasa los límites establecidos, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada; y finalmente, para la concentración de Cu se observa que el sedimento se encuentra severamente contaminado. Mientras que para el río Daule, el contenido de Pb y Cu presente en los sedimentos no sobrepasan los límites establecidos, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada.

ÍNDICE DE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	5
DEDICATORIA.....	6
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN.....	7
DECLARACIÓN EXPRESA.....	8
RESUMEN.....	9
ÍNDICE GENERAL.....	11
ABREVIATURAS.....	15
SIMBOLOGÍA.....	16
ÍNDICE DE TABLAS.....	17
ÍNDICE DE FIGURAS.....	18
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	19
1. CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	20
1.1. Introducción.....	21
1.2. Descripción y Ubicación del Área de Estudio.....	23
2. CAPÍTULO II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	25
2.1. Problemática.....	26
2.2. Justificación.....	28
2.3. Hipótesis.....	29
2.4. Objetivos.....	29

2.4.1. Objetivo General.....	29
2.4.2. Objetivos Específicos.....	30
3. CAPÍTULO III. MARCO CONCEPTUAL.....	31
3.1. Metales Pesados.....	32
3.1.1. Zinc (Zn).....	33
3.1.2. Cobre (Cu).....	34
3.1.3. Plomo (Pb).....	34
3.2. Contenido de Metales en Sedimentos según las Leyes y Regulaciones.....	35
3.3. Extracción Secuencial Selectiva.....	37
3.3.1. Etapa 1: Cationes Intercambiables.....	37
3.3.2. Etapa 2: Carbonatos.....	38
3.3.3. Etapa 3: óxidos e Hidróxidos.....	38
3.3.4. Etapa 4: Materia Orgánica.....	39
3.4. Digestión Ácida.....	39
3.5. Determinación del contenido de Metales Alcalinos y Pesados: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).....	40
3.6. Índice de Geo-Acumulación.....	40
3.7. Índice de Carga Contaminante.....	42
4. CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA GENERAL.....	44
4.1. Análisis y Caracterización de Metales Pesados Biodisponibles: Extracción Secuencial Selectiva.....	45

4.1.1. Etapa 1: Cationes Intercambiables.....	46
4.1.2. Etapa 2: Carbonatos.....	47
4.1.3. Etapa 3: óxidos e Hidróxidos.....	50
4.1.4. Etapa 4:Materia Orgánica.....	51
4.2. Ensayo de Digestión Ácida.....	56
4.3. Ensayo de Espectroscopia de Absorción Atómica.....	57
5. CAPÍTULO V. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	62
5.1. Análisis de la Eficiencia de la Extracción entre Metales por Etapas.....	63
5.2. Análisis Individual de Biodisponibilidad para Plomo, Cobre Y Zinc Retenidos en Cada Etapa.....	67
5.3. Análisis de los Índices de Contaminación.....	71
5.4. Análisis con las Regulaciones Internacionales.....	75
5.5. Análisis de Comparación entre Métodos.....	76
5.6. Análisis de Variaciones de Parámetros Utilizados.....	78
6. CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	81
6.1. Conclusiones.....	82
6.2. Recomendaciones.....	84
7. ANEXOS.....	87
7.1. Anexos I: Fotografías del ensayo de Extracción Secuencial Selectiva.....	88
7.2. Anexos II: Fotografías del ensayo de Digestión Ácida.....	89

7.3. Anexos III: Fotografías del ensayo de Espectroscopia de Absorción Atómica.....	90
7.4. Anexo IV: Límites de Descarga a un Cuerpo de Agua Dulce (Libro VI - TULSMA).....	91
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
8.1. Libros.....	93
8.2. Internet.....	93
8.3. Artículos.....	93

ABREVIATURAS

ESS	Extracción Secuencial Selectiva
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
TULSMA	Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente
Fe	Hierro
Mn	Manganeso
Cu	Cobre
Pb	Plomo
Zn	Zinc

SIMBOLOGÍA

Kg	Kilogramo
g	Gramo
L	Litro
mg	Miligramo
µg	Microgramo
mL	Mililitro
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
ppm	Partes Por Millón
%	Porcentaje

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3.2.1. Límite de descarga a un cuerpo de agua dulce

TABLA 3.2.2. Regulaciones de la USEPA para sedimentos (mg/Kg de peso seco)

TABLA 3.6.1. Valores Geoquímicos promedios de roca superficial (Bn)

TABLA 3.6.2. Clasificación Müller para el índice de Geo-acumulación

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.2.1. Mapa de Ubicación del Área de Estudio

FIGURA 4.1.1.1. Agitación de las muestras de la Etapa 1 con Nitrato de Potasio (1M)

FIGURA 4.1.2.1. Agitación de las muestras de la Etapa 2 con Acetato de Sodio (1M)

FIGURA 4.1.4.1. Calentamiento de las muestras en la Etapa 4 (Fase 1 y 2) a 85 °C

FIGURA 4.1.4.2. Esquema General del Procedimiento de Extracción Secuencial Selectiva

FIGURA 4.2.1. Procedimiento de Digestión Ácida

FIGURA 4.3.1. Limpieza del Equipo de EAA con Agua Destilada

FIGURA 4.3.2. Registro del Blanco y estándares respectivos para formación de la Curva de Calibración del Metal a analizar

FIGURA 4.3.3 / 4.3.4. Mediciones de las muestras a analizar

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRAFICO 5.1.1. Comparación entre Metales: Etapa 1

GRAFICO 5.1.2. Comparación entre Metales: Etapa 2

GRAFICO 5.1.3. Comparación entre Metales: Etapa 3

GRAFICO 5.1.4. Comparación entre Metales: Etapa 4

GRAFICO 5.2.1. Comparación entre Etapas: Plomo

GRAFICO 5.2.2. Comparación entre Etapas: Cobre

GRAFICO 5.2.3. Comparación entre Etapas: Zinc

GRAFICO 5.3.1. Índice de Geo-acumulación Promedio

GRAFICO 5.3.2. Índice de Carga Contaminante (PLI)

GRAFICO 5.4.1. Comparación con las Regulaciones Internacionales: USEPA

GRAFICO 5.5.1. Comparación entre Métodos

GRAFICO 5.6.1. Etapa de Prueba: Cobre

GRAFICO 5.6.2. Etapa de Prueba: Plomo

GRAFICO 5.6.3. Etapa de Prueba: Zinc

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1.INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados en un ambiente acuático es crítica debido a su alta toxicidad y facilidad de acumulación por diversos organismos vegetales y animales.

A diferencia de otros contaminantes los metales pesados no son biodegradables, por ello un aumento persistente en su concentración puede afectar la distribución y composición de los conjuntos bentónicos del medio acuático, poniendo en riesgo a los organismos que lo habitan, así como también la salud de la población que consume los recursos provenientes del mismo, dando lugar a anomalías morfológicas, perturbaciones neurofisiológicas o alteraciones genéticas de las células (mutación).

Los sedimentos son indicadores apropiados para evaluar el grado de contaminación por metales pesados de un ecosistema acuático, ya que actúan como un disipador que adsorbe los mismos, cumpliendo la función de agente eliminador. Sin embargo, cuando se produce alguna perturbación física en el medio, como cambios en el pH o del potencial redox, puede dar lugar a liberación de dichos metales en la columna de agua. Este fenómeno puede ocurrir tiempo después de realizar la descarga de efluentes industriales y su extensión depende de la asociación de metal con diferentes fracciones mineralógicas de los sedimentos.

La especiación de los metales pesados con agentes de Extracción Secuencial Selectiva (ESS) nos brinda una referencia sobre: las formas en las que se encuentra adherido al sustrato, las reacciones fundamentales que rigen su comportamiento en los sedimentos, y el impacto ambiental que produce; proporcionando información sobre la movilidad potencial, así como la biodisponibilidad del mismo en la biota.

El objetivo de este estudio es determinar, por Espectrometría de Absorción Atómica, la concentración de Pb, Cu y Zinc en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo, aplicando la técnica de ESS que consiste en etapas específicas, que permiten cuantificar los metales asociados a Cationes Intercambiables (etapa 1), Carbonatos (etapa 2), Óxidos e Hidróxidos (etapa 3), Materia Orgánica (etapa 4), entre otros.

Finalmente, mediante la aplicación del índice de Geo-acumulación y el índice de Carga Contaminante, evaluar el impacto ambiental que tienen dichos metales pesados en el medio acuático.

1.2. DESCRIPCIÓN Y UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

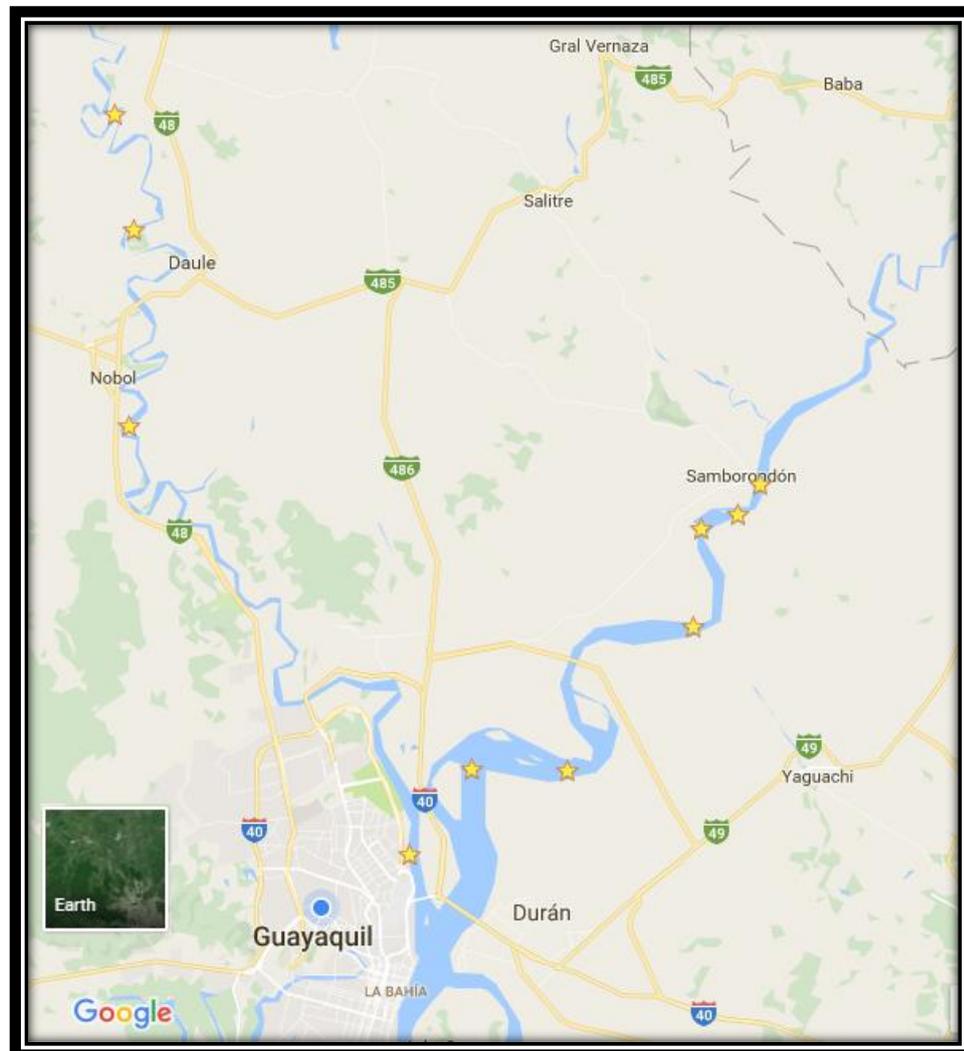


FIGURA 1.2.1. Mapa de Ubicación del Área de Estudio

Los ríos Daule y Babahoyo, son los afluentes principales del Río Guayas; “con regímenes bien diferenciados, el primero recorre una zona de alta pluviometría al Este y Noreste de la cuenca. El segundo al Oeste y Noroeste recoge zonas de menor precipitación, y gran parte de su caudal es almacenado aguas arriba”. [1]

Ambos ríos afluyen en los cantones de Yaguachi, Zapota, Vinces y Pueblo Viejo; y su desembocadura forma un estuario, que junto al Estero Salado, forman el Golfo de Guayaquil.

El área de estudio para este Proyecto Integrador corresponde al tramo comprendido en la Zona 17, Hemisferio Sur.

CAPÍTULO II
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. PROBLEMÁTICA

La contaminación de los ecosistemas acuáticos es un grave problema que ha enfrentado nuestra sociedad durante varios años. La presencia de sustancias contaminantes perjudiciales para los seres humanos como trazas de metales pesados, pesticidas, entre otros, dificultan que el agua sea apta para su uso, afectando la calidad de vida de las personas.

El problema radica en que existe una gran cantidad de materiales naturales y sintéticos en concentraciones elevadas que son fuente de variedad de iones disueltos, estos iones llegan a los ríos Daule y Babahoyo, y posteriormente se asientan en el fondo contaminando el sedimento.

La contaminación de los ríos se produce principalmente por la presencia de compuestos o elementos producto de las actividades humanas, tal como los metales pesados, que son componentes químicos potencialmente tóxicos, entre ellos tenemos: Cd, Cr, Cu, Zn y Pb.

Pese a la implementación de leyes regulatorias, por parte del Ministerio del Ambiente del Ecuador, como lo es el TULSMA (Texto Unificado de Legislación Secundaria del Medio Ambiente), las descargas de aguas residuales provenientes del sector industrial, así como también los vertidos de pesticidas producto de las actividades agrícolas, son elevadas y poco

regularizadas, incluso en la actualidad aún persisten empresas no regularizadas ambientalmente.

Las descargas industriales son las principales causas de la liberación de los metales pesados y su bajo control desembocaría en graves consecuencias como la desaparición de especies, tanto animales como vegetales, lo que repercutiría en la economía del país, por lo cual se vuelve imperativo evaluar su calidad para conocer y caracterizar la misma, manteniendo una base de datos con la cual se pueda continuar con el monitoreo de los sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo.

“Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque los metales pesados no se quedan permanentemente y pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales. Por tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos nos permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas y también proporcionar información acerca de las zonas críticas del sistema acuático”. [2]

Existen pocas investigaciones acerca de la biodisponibilidad de metales pesados realizadas a los Ríos Daule y Babahoyo, por ello se pretende monitorear los cambios en la concentración de metales pesados en los sedimentos y determinar la fracción biodisponible. “De ahí la necesidad de realizar estudios que describan el estado de salud de las zonas implicadas,

así como la liberación y el modo de transporte de los metales al cuerpo receptor de agua”. [2]

2.2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación de los sedimentos por metales pesados se ha vuelto un problema frecuente, debido en gran medida a un crecimiento industrial y a la expansión de las actividades humanas, dicha contaminación puede afectar negativamente a la salud tanto de los seres humanos como el de los ecosistemas, a través de una serie de procesos acumulativos dentro de la cadena alimenticia.

Nuestro país tiene una experiencia muy limitada en las medidas de control de la contaminación de los recursos hídricos, muchos compuestos químicos que son desechados diariamente en los ríos no son regularizados con eficiencia.

Este proyecto tiene como objeto cuantificar la biodisponibilidad de metales pesados en los sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo y determinar las diversas formas químicas que se encuentran en el medio para encontrar las posibles fuentes de contaminación que alteran el ecosistema acuático, a partir de un procedimiento de ESS de metales pesados en muestras de sedimentos recolectadas en ambos ríos.

Nuestro trabajo está orientado a brindar, a la sociedad, una herramienta informativa acerca de los posibles contaminantes presentes en los

sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo, mediante la determinación del índice de geo-acumulación y el índice de carga contaminante, y socializar la información obtenida para mantener un control de los mismos, lo que a su vez puede dar inicio a otros proyectos donde se planteen alternativas de remediación efectivas, que ayuden a disminuir la carga de contaminantes en los sedimentos.

2.3. HIPÓTESIS

Los índices de Geo-acumulación y Carga Contaminante, ayudarán a cuantificar la extensión de la contaminación por Metales Pesados Biodisponibles, a través de la caracterización de las muestras seleccionadas de sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo, aplicando el método de ESS.

2.4. OBJETIVOS

2.4.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Analizar las fracciones de Metales Pesados Biodisponibles de Zinc, Cobre y Plomo, en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo mediante el Método de Extracción Secuencial Selectiva; identificando mediante el índice de geo-acumulación e índice de carga contaminante su impacto ambiental sobre el medio.

2.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar mediante el índice de Geoacumulación y el índice de Carga Contaminante, el impacto ambiental ocasionado por la presencia de metales pesados en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo.
- Comparar el contenido de metales pesados biodisponibles que predominan en sedimentos de los Ríos Daule y Babahoyo, con los límites establecidos en Regulaciones Nacionales (TULSMA) e Internacionales (USEPA).
- Determinar la eficiencia del método de Extracción Secuencial Selectiva contra el método de Digestión Ácida para determinación del contenido de Metales pesados.

CAPÍTULO III
MARCO CONCEPTUAL

3.1. METALES PESADOS

Los metales pesados son aquellos que tienen densidad mayor a 5 g/cm^3 y suelen poseer una estructura molecular estable. Algunos de estos metales pesados son esenciales para la vida y se describen como micronutrientes; son vitales y necesarios para el metabolismo del cuerpo ya que facilitan el crecimiento y el buen funcionamiento del organismo vivo, sin embargo, cuando las concentraciones superan el nivel facultativo del medio ambiente, se convierten en un peligro para el ecosistema, causando daños a las estructuras, y a su vez perjudican la salud humana. (Alloway y Ayres, 1997; Patterson y Passino, 1990).

Los metales pesados tienen una participación importante en la contaminación ambiental y representan un peligro potencial para la salud humana, debido principalmente a su alta toxicidad y persistencia, por esta razón los niveles de concentración elevados tienden a agravar la degradación ambiental.

Metales pesados solubilizados y no solubilizados pueden ser transferidos en el sistema acuático por escurrimientos de los sitios donde el suelo y los cultivos agrícolas se encuentran contaminados. Los diferentes contaminantes que alteran los ecosistemas acuáticos están influenciados en gran medida por el tipo de actividades antropogénica y existen tres mecanismos por los cuales los metales pesados llegan a un sistema acuático, y estos son: adsorción físico-química de la columna de agua, absorción biológica

orgánica; y la acumulación física de partículas enriquecida en metal mediante sedimentación.

Las diversas formas en que los metales pesados se asocian con diversos componentes del suelo determinan su movilidad y disponibilidad, por esta razón se realizó el procedimiento de Extracción Secuencial Selectiva en sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo, para poder realizar una evaluación más concisa de la contaminación.

3.1.1. ZINC (Zn)

El zinc es uno de los metales cuyas trazas son consideradas esenciales para el crecimiento vegetal y la función fisiológica de los organismos.

El límite permitido de Zn en sistemas acuáticos es 5 ppm, en base a la tabla 10 (Anexo III) del Libro IV del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA). En concentraciones superiores, el Zn puede causar un sabor amargo en el agua y elevar la concentración de NTU (grado de turbidez).

Los requerimientos de Zn para los seres humanos varían dependiendo del individuo, en adultos oscila entre 2-3 µg. Sin embargo, su ingesta excesiva puede dar lugar a vómitos, deshidratación, dolor abdominal, náuseas, letargo y deshidratación.

3.1.2. COBRE (Cu)

El cobre es un metal de transición que debido a sus buenas propiedades conductoras de electricidad y calor es altamente utilizado a nivel Industrial. Normalmente se produce en aditivos diseñados para controlar el crecimiento de alga.

El cuerpo humano contiene aproximadamente de 100 a 150 mg de Cu, sin embargo, niveles altos de exposición al cobre pueden provocar algunas alteraciones o efectos bioquímicos tóxicos en los seres humanos, que a su vez causan problemas en la síntesis de la hemoglobina, en los riñones, daño crónico al sistema nervioso, entre otros.

El promedio estimado de ingesta diaria de cobre en adultos es: 1,6 μg provenientes del aire, 20 μg del agua potable y 28 μg de los alimentos. Este elemento es generalmente removido con ácido, basados en un intercambio de iones o el mecanismo de oxidación.

3.1.3. PLOMO (Pb)

El plomo es uno de los elementos que ha sido utilizado por los seres humanos durante muchos siglos. Este puede acumularse en el cuerpo y causar graves problemas en la salud, debido a que es altamente tóxico, teratogénico (perturba el desarrollo de un embrión o feto) y cancerígeno. La

ingesta diaria de plomo de todas las fuentes es de aproximadamente 0,1 mg y el ser humano promedio almacena alrededor de 120 mg en los huesos.

El plomo es principalmente obtenido del mineral galena mediante un proceso de tostación, también es obtenido a partir de reciclaje de desechos de baterías y tuberías.

3.2. CONTENIDO DE METALES EN SEDIMENTOS SEGÚN LAS LEYES Y REGULACIONES

El Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Medio Ambiente (TULSMA) establece procedimientos en materia de calidad ambiental, y regula las actividades y responsabilidades tanto públicas como privadas.

Este documento define las cargas máximas permisibles a los cuerpos receptores, en este caso el agua, para cumplir con los criterios de calidad que son aprobados por el Ministerio del Medio Ambiente del Ecuador.

El contenido de Zn, Cu y Pb para los cuerpos de agua dulce se establecen en la Tabla 3.2.1., donde se muestran valores más restrictivos para los metales a analizar.

TABLA 3.2.1. Límite de descarga a un cuerpo de agua dulce

Parámetros	Expresados como	Unidad	Límite máximo permisible
Zinc	Zn	ppm	5,0
Cobre	Cu	ppm	1,0
Plomo	Pb	ppm	0,2

Por otro lado, el TULSMA no establece parámetros que permitan regular el contenido de metales pesados biodisponibles en sedimentos de un ecosistema acuático, por esta razón se tomó de referencia la guía de regulaciones que establece la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (USEPA).

Los límites de contaminantes químicos en sedimentos se muestran en la Tabla 3.2.2., estos se usarán de referencia en este estudio para evaluar el grado de contaminación por Zn, Cu y Pb en los Ríos Daule y Babahoyo.

TABLA 3.2.2. Regulaciones de la USEPA para sedimentos (mg/Kg de peso seco)

Parámetros	Expresados como	No contaminado	Contaminación Moderada	Contaminación Severa
Zinc	Zn	<90	90-200	>200
Cobre	Cu	<25	25-50	>50
Plomo	Pb	<40	40-60	>60

3.3. EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA (ESS)

El proceso de ESS es utilizado para evaluar las diferentes formas en las que se encuentran los metales pesados del suelo y sedimentos.

Procedimiento que consiste en una serie de extracciones químicas sucesivas, con el objetivo de remover la mayor cantidad de constituyentes de los sedimentos. Las fracciones de metales pesados que comúnmente se encuentran en cada etapa son: Cationes Intercambiables, asociados a: carbonatos, óxidos e Hidróxidos, materia orgánica y fracciones residuales.

Existen diferentes metodologías que varían en cuanto a los reactivos utilizados en cada una de las etapas, así como también las condiciones experimentales, dependiendo del estudio a ejecutar.

3.3.1. ETAPA 1: CATIONES INTERCAMBIABLES

Etapa que involucra principalmente la extracción de metales pesados que se encuentran débilmente unidos a la superficie del sedimento por medio de interacciones electrostáticas, por lo cual pueden ser fácilmente disueltos en el agua por pequeños cambios en el medio, como bajos niveles de pH y/o reacciones de adsorción y desorción.

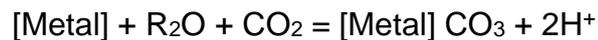
Esta fracción generalmente representa menos del 2% del total de metales presentes en los sedimentos.

3.3.2. ETAPA 2: CARBONATOS

Esta etapa se utiliza para precipitar los metales que se encuentran en forma de carbonatos, el tiempo de solubilización dependerá de factores tales como el tipo y la cantidad de carbonatos presentes en la muestra y el tamaño de partícula del sólido.

En general, esta fracción es sensible a los cambios de pH, y la liberación de metal se logra a través de disolución a un pH cercano a 5.

La reacción química puede representarse de la siguiente forma:



3.3.3. ETAPA 3: ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

Etapa en la que se liberan los metales que se encuentran bajo condiciones reductoras, debido a que están presente como revestimiento sobre superficies minerales o se encuentran en forma de partículas finas.

En su forma de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn poseen un alto poder de adsorción, siendo inestables en condiciones de bajo potencial redox. Los metales comúnmente absorbidos son el Cu y Zn, debido a su naturaleza de carga positiva. A medida que la estructura de los óxidos e hidróxidos se vuelve más compleja, aumentan su capacidad para fijar e inmovilizar

metales, tal como son el Pb y Cu, y en una menor proporción el Zn, esto se debe a que son elementos divalentes.

3.3.4. ETAPA 4: MATERIA ORGÁNICA

Durante esta etapa se obtienen metales que se liberan al medio bajo condiciones oxidantes.

En sistemas acuáticos, las sustancias orgánicas presentan un alto grado de selectividad para iones metálicos individuales, en base al siguiente orden: Hg > Cu > Pb > Zn > Ni > Co.

Dado que la materia orgánica está formada principalmente por sustancias bioquímicas, puede absorber fuertemente metales como Pb, Cu y Zn, quedando no disponibles en el medio debido a la formación de compuestos insolubles en suelos y sedimentos.

3.4. DIGESTIÓN ÁCIDA

Es un método de análisis que se basa principalmente en la transferencia de los analitos que se encuentran en la muestra de estudio, hacia una fase líquida que posteriormente puede ser fácilmente analizada con técnicas como la EAA.

El método más común es la realización de una digestión fuertemente ácida utilizando agua regia, que consiste en una mezcla 1:3 de Ácido Nítrico y Ácido Clorhídrico respectivamente.

3.5. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES PESADOS:

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

La EAA es un método analítico cuantitativo muy utilizado en química, que permite medir las concentraciones específicas de los metales contaminantes que se encuentra en la estructura del catalizador equilibrado.

Se encarga de analizar tanto los átomos, que se han liberado de la matriz de fase condensada y los átomos contenidos, en la matriz o en especies moleculares.

Para el caso de los átomos libres, se mide la absorción de la luz (zona UV-Visible) emitida por los átomos o iones elementales gaseosos del analito. Para poder analizar el analito asociado o una matriz, se requiere de extracción previa con moléculas, de alta energía o radiación mayor a la UV, es por esto que previamente la muestra se somete a una digestión ácida.

3.6. ÍNDICE DE GEO-ACUMULACIÓN (I_{geo})

El índice de Geo-acumulación es una relación empírica que permite señalar el enriquecimiento relativo de determinado elemento en un sistema dado (acuático o terrestre), este fue definido originalmente por Müller para determinar contaminación de metales pesados en los sedimentos, mediante la comparación de concentraciones de niveles pre-industriales y puede ser calculado en base a la Ecuación 3.6.1. (Müller 1979), donde el factor de 1,5

se incorpora en la relación para tener en cuenta las posibles variaciones de datos debido al efecto litológico (ciclo de las rocas).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{Cn}{1.5 Bn} \right) \quad \text{Ecuación 3.6.1.}$$

Donde:

- * **Cn**: Concentración del elemento “n” (mg/kg de sedimento seco).
- * **Bn**: Valor Geoquímico histórico; en este estudio se tomó de referencia el promedio Global de roca superficial propuesto por Martin y Meybeck (1979), el cual se puede observar en la Tabla 3.6.1.

En la Tabla 3.6.1., se muestra la escala del índice de Geo-acumulación, que consta de 7 grados (0-6) con su respectiva descripción de los estados de contaminación en el que se encuentra el sedimento analizado.

TABLA 3.6.1. Valores Geoquímicos promedios de roca superficial (Bn)

Parámetros	Expresados como	Bn (mg/kg de sedimento seco)
Zinc	Zn	129
Cobre	Cu	32
Plomo	Pb	20

TABLA 3.6.2. Clasificación Müller para el índice de Geo-acumulación

I_{geo}	Clasificación	Calidad del sedimento
≤ 0	0	No contaminado
0-1	1	De no contaminado a moderadamente contaminado
1-2	2	Moderadamente contaminado
2-3	3	De moderadamente a fuertemente contaminado
3-4	4	Fuertemente contaminado
4-5	5	De fuertemente a extremadamente contaminado
>6	6	Extremadamente contaminado

3.7. ÍNDICE DE CARGA CONTAMINANTE (PLI)

El índice de carga contaminante (PLI) es indicador que permite evaluar la totalidad de metales pesados que se encuentran biodisponibles en el sedimento, considerando diferentes puntos de muestreo.

El PLI fue desarrollado por Tomlinson y se determina a partir de factores de contaminación que se obtienen de todos los metales analizados en cada punto de muestreo, mediante la siguiente ecuación:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 * CF_2 * CF_3 * \dots * CF_n}$$

Ecuación 3.7.1.

$$CF = \frac{Cm}{Bn}$$

Ecuación 3.7.1.

Donde:

- * **PLI:** Índice de carga contaminante (mg/kg de sedimento seco)
- * **n:** Número de metales
- * **CF:** Factor de contaminación (mg/kg de sedimento seco).
- * **Cm:** Concentración de metal (mg/kg de sedimento seco).
- * **Bn:** Valor histórico del metal.

Un valor resultante de PLI mayor a 1 indica que el sedimento se encuentra contaminado, mientras que un valor de PLI menor a 1 indica que no existe contaminación significativa en el sedimento.

CAPÍTULO IV
METODOLOGÍA GENERAL

4.1. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALES PESADOS BIODISPONIBLES EN SEDIMENTOS: EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA

Antes de realizar las diferentes etapas de la ESS, los sedimentos recolectados pasan por un tratamiento previo de secado en un horno por 24 horas a 105°C, a fin de liberar el contenido de humedad, posteriormente se ubican en el desecador por 4 horas, y finalmente pasan a un proceso de trituración, quedando listos para su posterior uso.

4.1.1. ETAPA 1: CATIONES INTERCAMBIABLES

Equipos

- Balanza analítica, marca SHIMADZU
- Vortex Mixer, marca FISHER SCIENTIFIC
- Centrífuga, marca CENTURION SCIENTIFIC

Materiales

- Vidrio reloj
- Tubos de ensayo
- Tubos de centrifuga
- Pipetas de 5 mL ($\pm 0,03$ mL)

Reactivos

- Nitrato de Potasio (KNO_3) 1M

Procedimiento

Etapa donde se determinan aquellos metales que pueden ser liberados fácilmente por pequeños cambios ambientales que pudiesen ocurrir en el medio acuático.

Se pesa un gramo del sedimento seleccionado y se coloca en un tubo de ensayo, posteriormente se añaden 8 mL de una solución de Nitrato de Potasio (KNO_3) 1M y se agita continuamente durante 1 hora a temperatura ambiente.

Transcurrido el periodo de tiempo, se transfiere el contenido a un tubo de centrifuga tratando de recolectar la mayor cantidad posible de la mezcla y procurando no perder sedimento en el proceso. Esto se centrifuga a 3000 rpm durante aproximadamente 1 hora, intentando que el sobrenadante quede lo menos turbio posible, finalmente éste se extrae con una pipeta de 5 mL, se deposita en un tubo de vidrio y se lo refrigera a 4°C hasta su posterior análisis.

Se repite el procedimiento anterior de centrifugación, lavando el sedimento dos veces con 13 mL de agua destilada para cada lavado, el tiempo de centrifugación dependerá de la turbidez del sobrenadante, este varía entre 20 minutos a 1 hora; finalmente se almacena el sobrenadante siguiendo los mismos pasos que en el caso anterior.



FIGURA 4.1.1.1. Agitación de las muestras de la Etapa 1 con Nitrato de Potasio (1M)

4.1.2. ETAPA 2: CARBONATOS

Equipos

- Vortex Mixer, marca FISHER SCIENTIFIC
- Centrífuga, marca CENTURION SCIENTIFIC

Materiales

- Tubos de ensayo
- Tubo de centrifuga.
- Pipetas de 5 mL ($\pm 0,03$ mL)

Reactivos

- Acetato de Sodio (C_2H_3NaO) 1M
- Ácido Acético (CH_3COOH)

Procedimiento

Etapa donde se determinan aquellos metales que pueden ser liberados fácilmente por un descenso en el pH del medio, para ello se utiliza el residuo del sedimento de la etapa anterior.

Se añaden 8 mL de una solución de Acetato de Sodio (C_2H_3NaO) 1M se procura remover todo el sedimento del tubo de centrifuga de la etapa 1 y se lo coloca en un tubo de ensayo. Se ajusta la mezcla a pH 5 utilizando ácido acético (CH_3COOH).

Posteriormente, se coloca la mezcla en agitación continua durante 5 horas a temperatura ambiente, con el objetivo de liberar los metales que precipitaron con los carbonatos.

Transcurrido el periodo de tiempo, se pasa el contenido a un tubo de centrifuga tratando de recolectar la mayor cantidad posible y procurando no perder sedimento en el proceso. Este se centrifuga a 3000 rpm durante aproximadamente 1 hora intentando que el sobrenadante quede lo menos

turbio posible, luego se extrae con una pipeta de 5 mL, se deposita en un tubo de vidrio y se lo refrigera a 4°C hasta su análisis.

Se lava el sedimento con 13 mL de agua destilada, se lo centrifuga durante aproximadamente 20 minutos a 1 hora, dependiendo de la turbidez del sobrenadante; se almacena siguiente el mismo procedimiento que el caso anterior. Posteriormente se realiza un segundo lavado usando la misma metodología.



FIGURA 4.1.2.1. Agitación de las muestras de la Etapa 2 con Acetato de Sodio (1M)

4.1.3. ETAPA 3: ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

Equipos

- Plancha de calentamiento con agitación magnética, marca Barnstead Thermolyne
- Centrífuga, marca CENTURION SCIENTIFIC

Materiales

- Agitador magnético
- Vaso de precipitación de 100 mL
- Tubos de ensayo
- Tubo de centrifuga
- Pipetas de 10 mL ($\pm 0,02$ mL)
- Pipeta de 5 mL ($\pm 0,03$ mL)

Reactivos

- Clorhidrato de Hidroxilamina (NH_2OHHCl) 0,04M en 25% (v/v) de CH_3COOH

Procedimiento

Etapa donde se determinan aquellos metales que pueden ser liberados fácilmente cuando el sedimento se encuentra bajo condiciones reductoras, para poder cuantificar el metal asociado a esta etapa se utiliza el sedimento proveniente de la etapa 2.

Al igual que en la etapa anterior se procura remover todo el sedimento del tubo de centrifuga utilizando 20 mL de una solución de 0,04 M de Clorhidrato de Hidroxilamina (NH_2OHHCl) en 25% (v/v) de ácido acético (CH_3COOH).

Posteriormente, se coloca la mezcla en vaso de precipitación y se agita ocasionalmente durante un tiempo de 6 horas a una temperatura de 95°C .

Transcurrido el periodo de tiempo, se deja enfriar la mezcla y se transfiere el contenido a un tubo de centrifuga, procurando no perder sedimento en el proceso. Este se centrifuga a 3000 rpm durante aproximadamente 1 hora, intentado que el sobrenadante quede lo menos turbio posible, luego se extrae con una pipeta de 5 mL, se deposita en un tubo de vidrio y se refrigera a 4°C hasta su análisis.

Se repite el procedimiento anterior de centrifugación, lavando el sedimento dos veces con 13 mL de agua destilada para cada lavado, el tiempo de centrifugación dependerá de la turbidez del sobrenadante, este varía entre 20 min a 1 hora; finalmente se almacena el sobrenadante siguiendo los mismos pasos que en el caso anterior.

4.1.4. ETAPA 4: MATERIA ORGÁNICA

Equipos

- Plancha de calentamiento con agitación magnética, marca Barnstead Thermolyne

- Centrífuga, marca CENTURION SCIENTIFIC

Materiales

- Agitador magnético
- Vaso de precipitación de 100 mL
- Tubos de ensayo
- Tubo de centrifuga
- Pipetas de 25 mL ($\pm 0,04$ mL)
- Pipeta de 5 mL ($\pm 0,03$ mL)

Reactivos

- Ácido Nítrico (HNO_3) 0,02 M
- Agua Oxigenada (H_2O_2) al 30%
- Acetato de Amonio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$) 3,2M en 20% (v/v) de HNO_3

Procedimiento

En esta etapa se determina aquellos metales que pueden ser liberados fácilmente cuando el sedimento se encuentra bajo condiciones oxidantes, para poder cuantificar el metal asociado a esta etapa se utiliza el sedimento de la etapa 3. Esta extracción se divide en 3 fases.

A. Fase 1

Al igual que en la etapa anterior se procura remover todo el sedimento del tubo de centrifuga utilizando el extractante, que para este caso es una

mezcla de 3mL de Ácido Nítrico (HNO_3) 0,02 M con 5 mL de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) al 30%.

Posteriormente, se pone la mezcla en vaso de precipitación, se ajusta el pH a 2 con HNO_3 y se agita ocasionalmente durante un tiempo de 2 horas a una temperatura de 85 °C.

B. Fase 2

En el mismo vaso de precipitación se coloca 3 mL H_2O_2 al 30% manteniendo la temperatura de 85°C durante un tiempo de 3 horas con agitación intermitente.



FIGURA 4.1.4.1. Calentamiento de las muestras en la Etapa 4 (Fase 1 y 2) a 85 °C.

C. Fase 3

Finalmente se colocan 5 mL de Acetato de Amonio ($C_2H_3O_2NH_4$) 3,2M en 20% (v/v) de HNO_3 , diluido a 20 mL, y se agita continuamente a temperatura ambiente por 30 minutos.

Transcurrido el periodo de tiempo, se deja enfriar la mezcla y se pasa el contenido a un tubo de centrifuga, procurando perder la menor cantidad posible de sedimento en el proceso. Esto se centrifuga a 3000 rpm durante aproximadamente 1 hora y dependiendo de la turbidez del sobrenadante, luego se extrae con una pipeta de 5 mL, se deposita en un tubo de vidrio y se lo refrigera a 4°C hasta su análisis.

Finalmente se procede a lavar el sedimento con 13 mL de agua destilada, se lo centrifuga durante aproximadamente 20 minutos a 1 hora y se almacena el sobrenadante siguiente el mismo procedimiento que el caso anterior. Posteriormente se realiza un segundo lavado usando la misma metodología.

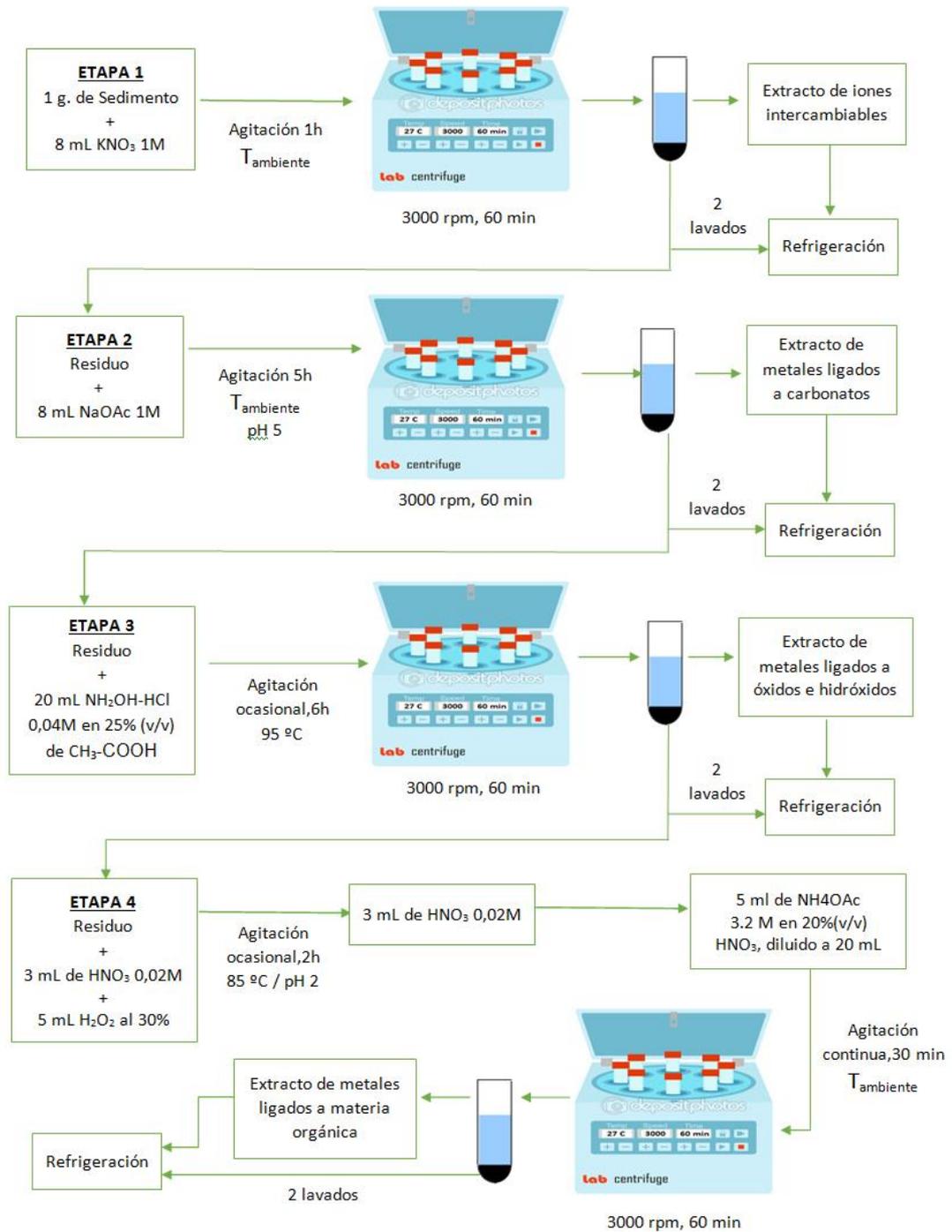


FIGURA 4.1.4.2. Esquema General del Procedimiento de Extracción Secuencial Selectiva

4.2. DIGESTIÓN ÁCIDA

Equipos y Materiales

- Balanza analítica, marca SHIMADZU
- Vaso de precipitación de 100 mL
- Plancha de calentamiento, marca Barnstead Thermolyne
- Papel Filtro
- Embudos
- Matraz aforado de 25 mL ($\pm 0,04$ mL)

Reactivos

- Agua Regia (Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico concentrado en relación de 3:1).

Procedimiento

Con el objetivo de comparar la eficiencia de la aplicación de la ESS, se realizó un proceso adicional correspondiente a la digestión ácida, a fin de medir el contenido total de metales presentes en los sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo, debido a que a través de este procedimiento los metales adheridos al sedimento son liberados y pueden ser fácilmente detectado por el espectrofotómetro.

Se mezcló 1 g de la muestra de sedimento de prueba, con ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrado en relación de 3:1, y se calentó a 180 °C durante 4

horas, luego de dejar enfriar la muestra se la filtró y se envasó la solución en un matraz aforado de 25mL.



FIGURA 4.2.1. Procedimiento de Digestión Ácida

4.3. ESPECTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

Equipos

- Equipo de Absorción Atómica, marca THERMO SCIENTIFIC
- Software para atomización con llama THERMO SOLAAR

Reactivos

- Agua Destilada
- Blanco (HNO_3 al 2%)
- Estándares para detección de Zinc (0,1 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm)

- Estándares para detección de Cobre (0,5 ppm, 1 ppm, 3,5 ppm)
- Estándares para detección de Plomo (0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm)

Procedimiento

Se enciende el equipo de EAA, posteriormente se conecta el software de atomización con llama para configurar los parámetros de acuerdo al análisis deseado.

Según el método escogido (Zinc en llama, Cobre en llama o Plomo en llama) se enciende la lámpara de Zn, Cu o Pb, se realiza la configuración óptica de la misma y se espera durante un periodo mayor o igual a 15 minutos para que el lente se estabilice y esta operación se realice correctamente. Posteriormente se procede a definir las condiciones de operación, calibración y medición.

A. Preparación de la curva de calibración

Para la curva de calibración se utilizan diferentes tipos de analitos: el blanco, y los estándares preparados a partir de la solución madre de 1000 ppm del metal a analizar.

Antes de iniciar con las lecturas, es recomendable limpiar el quemador y el tubo de drenaje para evitar cualquier interferencia durante la realización del análisis.

Se prenden la bomba y el extractor de humo, se abren las válvulas de acetileno y óxido nítrico, luego de realizar estos pasos se enciende la llama y se pone en ejecución el programa.

El programa automáticamente va generando mensajes que indican los reactivos que se deben utilizar, inicialmente se coloca agua destilada, para limpiar el sistema en caso de existir residuos por análisis anteriores, luego se coloca el blanco (NHO_3 al 20%), y se repite el mismo procedimiento con cada uno de los estándares, hasta que se forme la curva de calibración, la cual servirá como referencia para la medición de cada una de las muestras. El resultado final es obtenido mediante el promedio de 3 mediciones realizadas para un mismo analito.

Finalmente se verifica que la recta de calibración es lineal, con una desviación cuadrática mayor o igual a 0,995.

B. Determinación de muestras de Concentraciones Desconocidas

Con los mismos ajustes instrumentales para la calibración de la parte A, se aspira las muestras de concentraciones desconocidas y el programa registra el valor de la absorbancia para cada metal. Se repite la medición 3 veces y en caso de ser necesario se realizan diluciones de las muestras para obtener una lectura de absorbancia dentro del intervalo de trabajo (valores de la curva de calibración).



FIGURA 4.3.1. Limpieza del Equipo de EAA con Agua Destilada



FIGURA 4.3.2. Registro del Blanco y estándares respectivos para formación de la Curva de Calibración del Metal a analizar

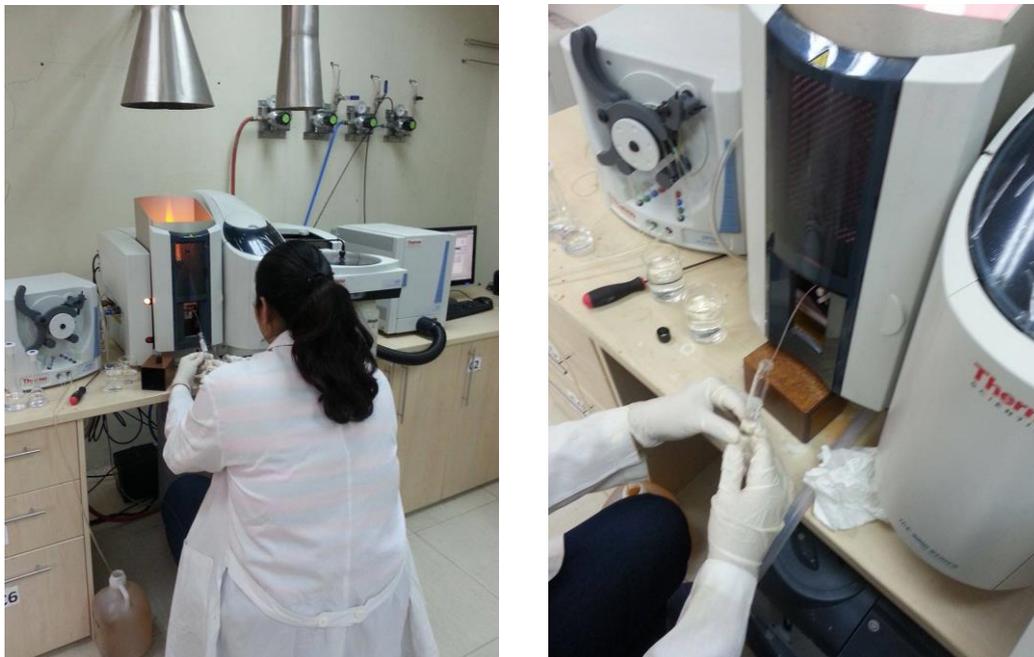


FIGURA 4.3.3 / 4.3.4. Mediciones de las muestras a analizar

CAPÍTULO V
INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE LA EXTRACCIÓN ENTRE METALES POR ETAPAS

Análisis de la Eficiencia de la Extracción entre Metales: Etapa 1

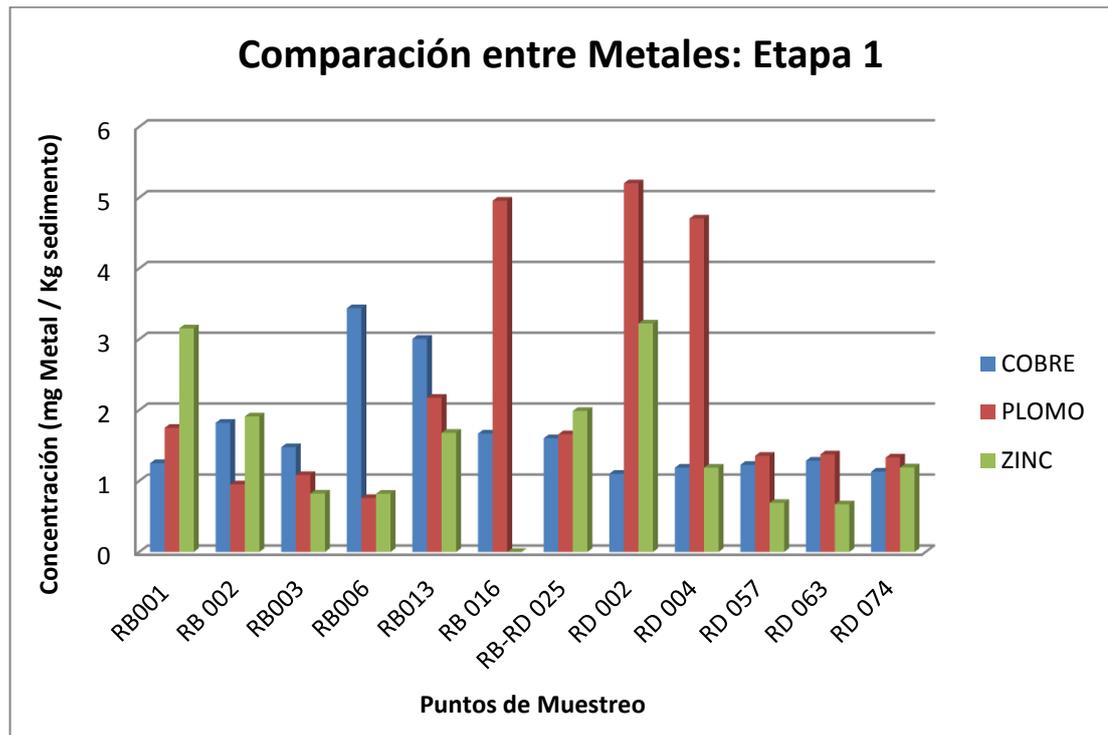


GRAFICO 5.1.1. Comparación entre Metales: Etapa 1

Analizando el Gráfico 5.1.1 se observa que la etapa 1 de cationes intercambiables, es más selectiva para la extracción de plomo en comparación al cobre y el zinc, esto se debe a que este metal suele ser adsorbido en sitios de ocupación de baja energía de enlace, lo cual es característico en esta etapa. Con esto podemos determinar que la fuerza electrostática entre el plomo y el sedimento no es significativa, permitiendo

que el KNO₃, desplace este metal con mayor facilidad en comparación al Cobre y el Zinc.

Análisis de la Eficiencia de la Extracción entre Metales: Etapa 2

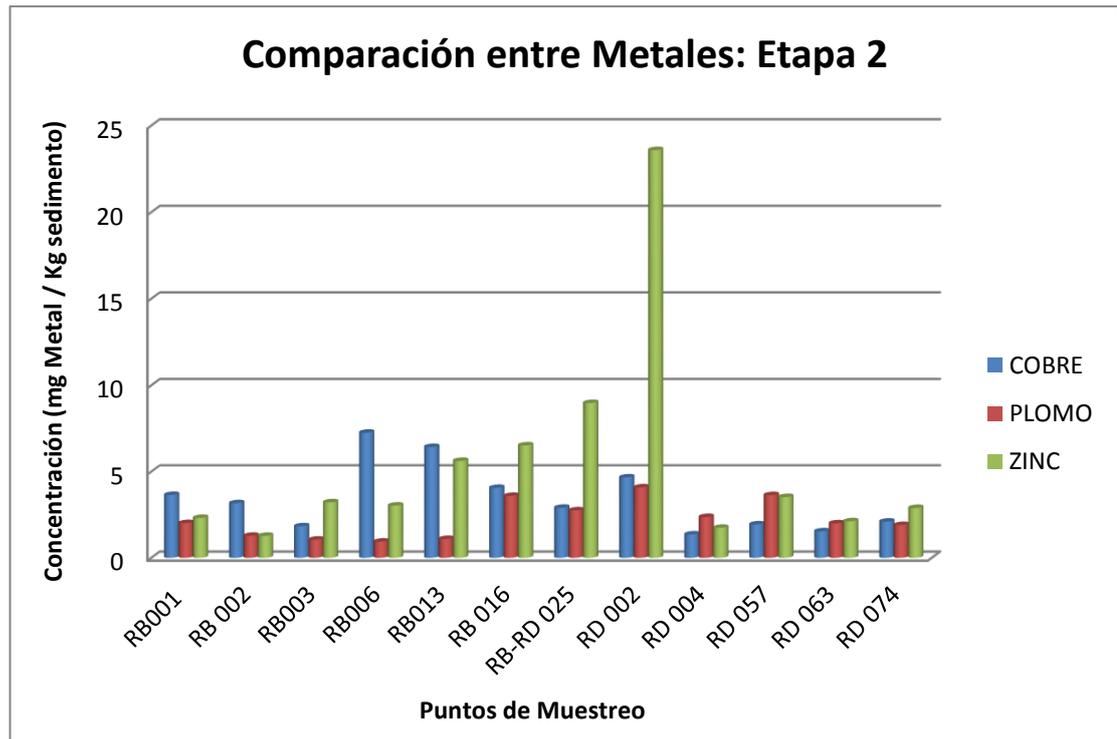


GRAFICO 5.1.2. Comparación entre Metales: Etapa 2

Para el Grafico 5.1.2 se puede observar que tanto el Cobre como el Zinc se encuentran asociados a los carbonatos en una mayor proporción que el plomo, razón por la cual la segunda etapa es más eficiente para la extracción de dichos metales.

El punto RD002 presenta una concentración de Zinc notablemente significativa en comparación a los otros dos metales, apreciándose que el

contenido de Zn en este punto es aproximadamente igual a la concentración total de Plomo extraído en todos los puntos analizados; mientras que presenta poca diferencia en comparación con la concentración total de Cobre extraída en todos los puntos analizados, puesto que es tenuemente menor. En general se puede observar que la biodisponibilidad de los metales en esta etapa sigue el siguiente orden: Zn > Cu > Pb.

Análisis de la Eficiencia de la Extracción entre Metales: Etapa 3

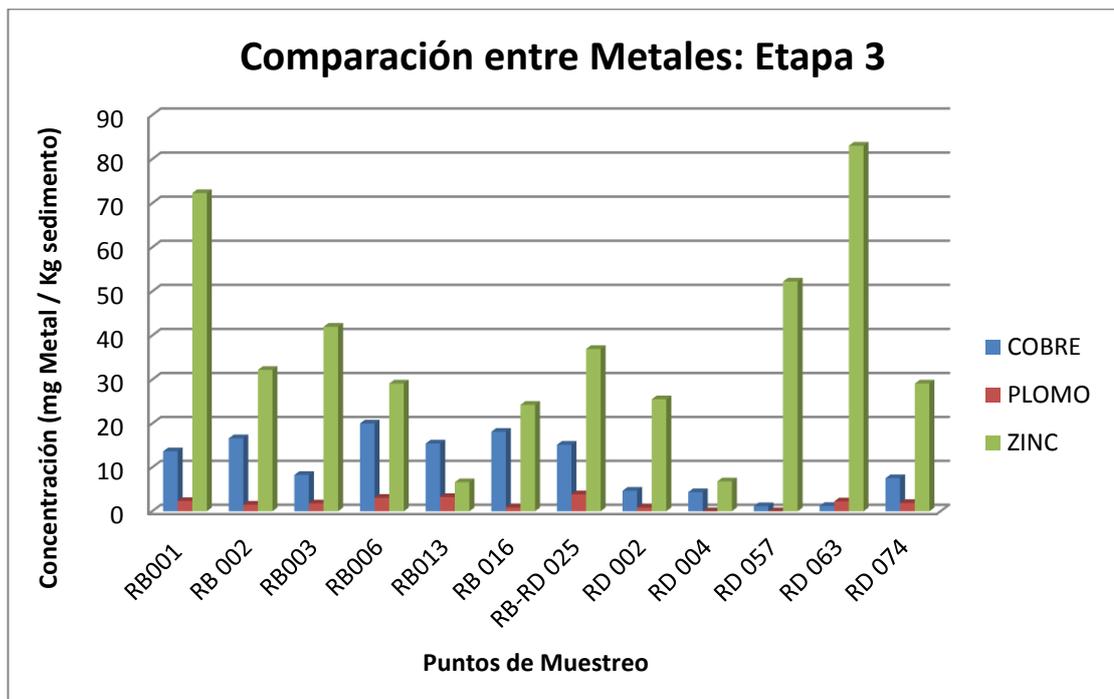


GRAFICO 5.1.3. Comparación entre Metales: Etapa 3

La selectividad de la tercera etapa para la extracción de Zn, Cu y Pb sigue el mismo orden que la etapa anterior, esto se aprecia en el Grafico 5.1.3 el cual muestra la concentración extraída de los tres metales en cada punto de

análisis. Tanto el Zinc como el Cobre presentan una fuerte afinidad para asociarse a minerales de Hierro y Manganeso; sin embargo, el Plomo tiene bajo contenido de concentración ligado a esta etapa, lo cual indica que este metal tiene poca capacidad de retención en las estructuras de los minerales de Fe y Mn, esto puede visualizar mejor en el Grafico 5.2.1.

Análisis de la Eficiencia de la Extracción entre Metales: Etapa 4

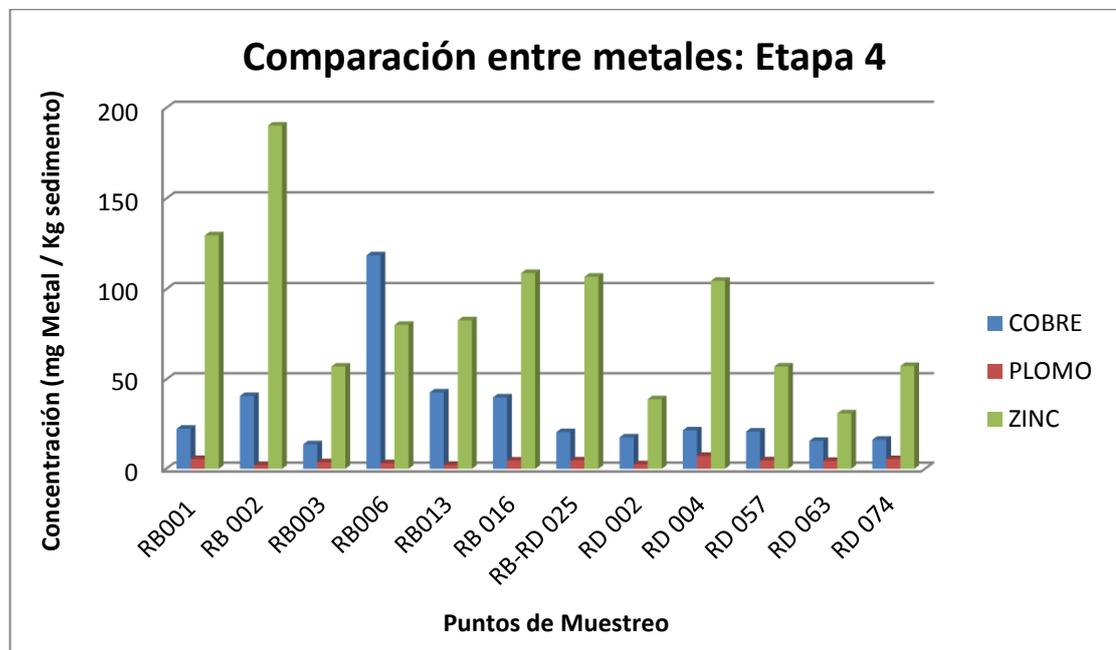


GRAFICO 5.1.4. Comparación entre Metales: Etapa 4

En el Grafico 5.1.4 se muestra la comparación de la eficiencia de extracción de los metales analizados, que se encuentran ligados a la materia orgánica. En esta etapa se logra remover el mayor contenido de Zinc, Cobre y Plomo en comparación a las etapas anteriores, lo cual se visualiza mejor en los Gráficos 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3.

Se destaca que, en esta etapa la concentración de Zinc de la mayoría de los puntos se encuentra en valores superiores a los 80 mg Zn/ Kg de sedimento seco, y específicamente en el punto RB002 se observa un contenido mayor a 180 mg Zn/ Kg de sedimento. Al sumar las fracciones obtenidas anteriormente para Zinc en este punto, se aprecia que sobrepasa el valor límite establecido por la USEPA, que es de 200 mg Zn/ Kg de sedimento, definiéndolo como un sedimento severamente contaminado. Esta misma situación se da para el caso del punto RB006 con el contenido de cobre.

5.2. ANÁLISIS INDIVIDUAL DE BIODISPONIBILIDAD PARA PLOMO, COBRE Y ZINC RETENIDOS EN CADA ETAPA

Análisis de Biodisponibilidad del Plomo

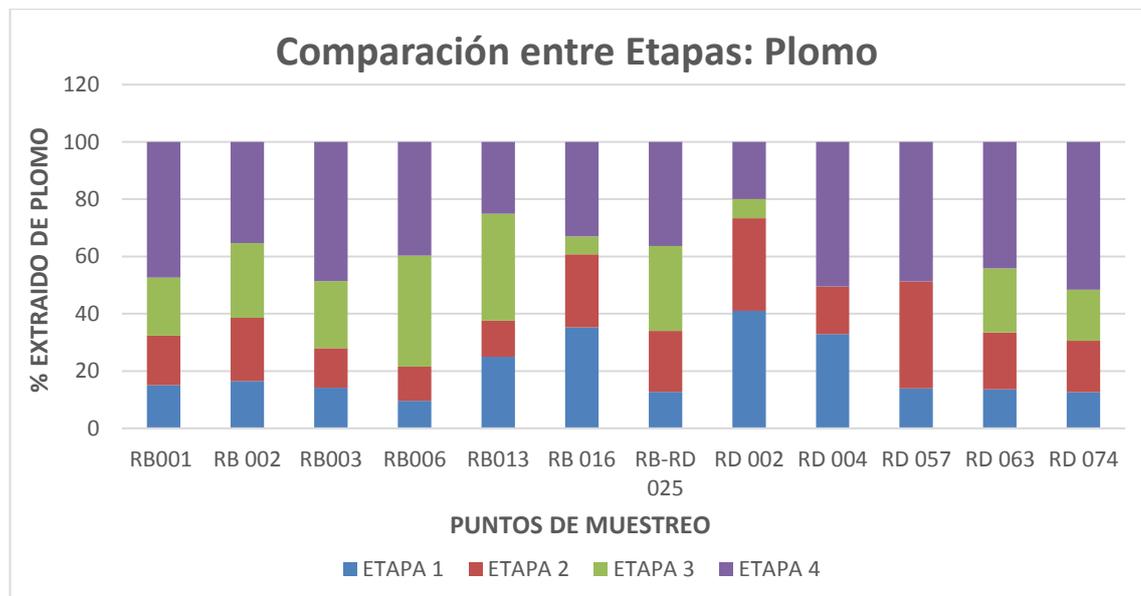


GRAFICO 5.2.1. Comparación entre Etapas: Plomo

El grafico 5.2.1 muestra que los patrones de fraccionamiento para todas las etapas del plomo en la mayoría de puntos fueron relativamente equivalentes entre sí; exceptuando los puntos RD002, RD004 y RD057, estas diferencias pudieron ocurrir producto del tipo de sedimento (limoso, arcilloso, arenoso) predominante en esos puntos o por alguna otra característica de composición del sedimento.

En general se puede establecer que en promedio el 40% de plomo predomina en la Etapa 4 perteneciente a la fracción orgánica, el 22% del mismo se encuentra en la Etapa 1 de cationes intercambiables, el 20% a la Etapa 2, correspondiente a los metales ligados a carbonatos y el porcentaje restante se encuentra ligado a la Etapa 3 correspondiente a óxidos e Hidróxidos de hierro y manganeso.

Cabe destacar que la fracción correspondiente al 22% de la concentración total extraída de plomo que se encuentra en la Etapa 1 de cationes intercambiables, es altamente susceptible a solubilizarse en el medio, esto representa un riesgo para el ecosistema acuático, debido que los metales presentes en el sedimento pueden ser liberados fácilmente por cualquier cambio físico que suceda, como lo son cambios de Temperatura, turbidez, entre otros; dando lugar a una posible contaminación por plomo en el agua que puede llegar a superar el límite establecido en el TULSMA que es de 0,2 mg/L de plomo.

Análisis de Biodisponibilidad del Cobre

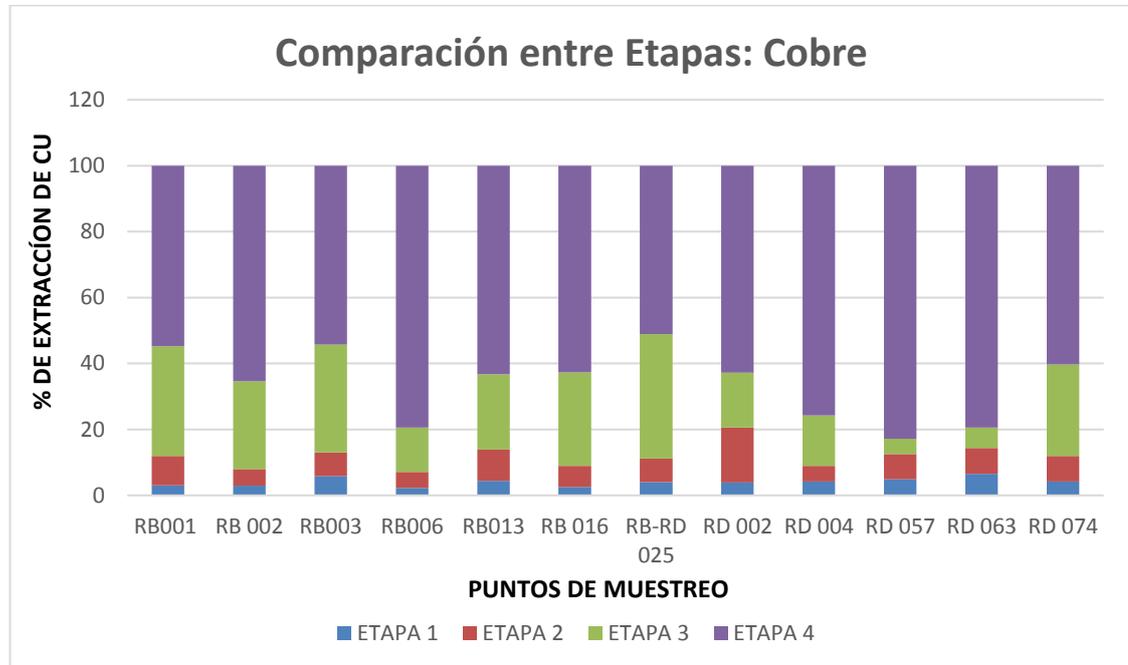


GRAFICO 5.2.2. Comparación entre Etapas: Cobre

En el gráfico 5.2.2 se observa que el Cobre muestra una mayor afinidad para la cuarta etapa, mostrando una tendencia generalizada a ser adsorbido predominantemente por la materia orgánica en un 65%, esto se debe a que este elemento tiene una tendencia elevada a formar complejos orgánicos, por lo tanto, su liberación está sujeta a los procesos de oxidación que pudiesen ocurrir en el medio acuático. Por otro lado, la asociación secundaria está ligada a la tercera etapa, perteneciente a los óxidos e Hidróxidos de hierro y manganeso en un 22%, siendo su liberación muy sensible a la variación de potencial redox.

La asociación terciaria del cobre está ligada a la etapa 4 de los carbonatos con 8% y finalmente a la etapa 1 perteneciente a los iones intercambiables con un 5%. Cabe mencionar que la concentración de cobre no representa un riesgo por liberación en el agua, debido a que sus cantidades no son significativamente elevadas.

Análisis de Biodisponibilidad del Zinc

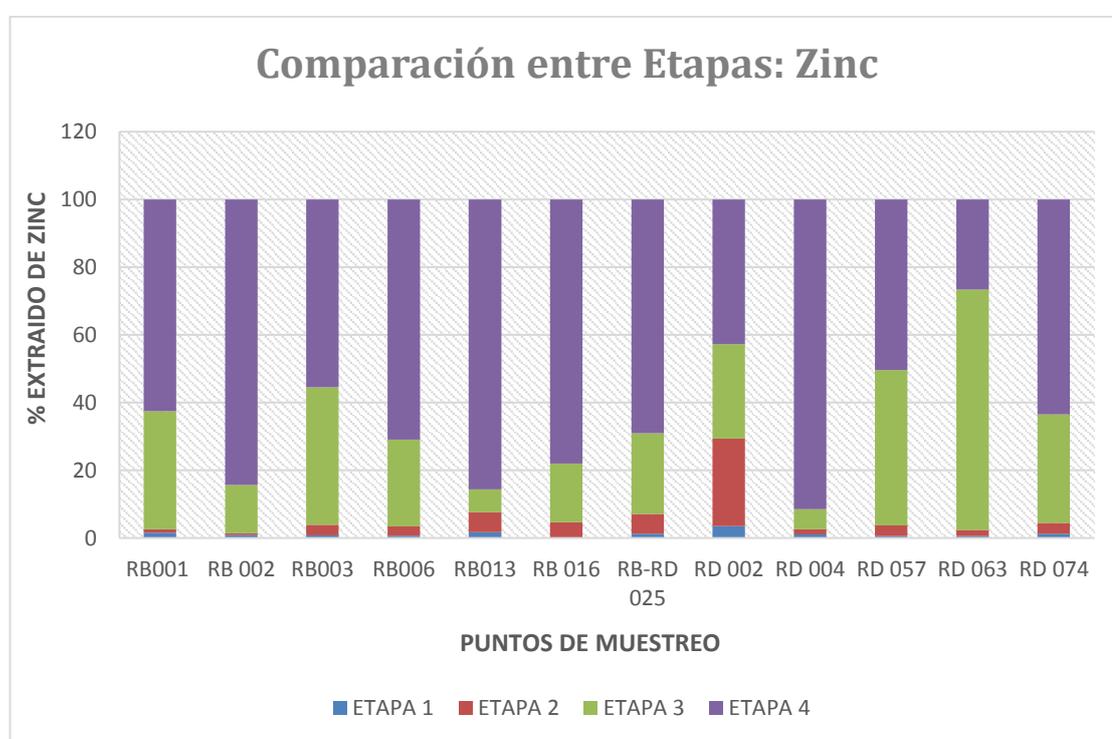


GRAFICO 5.2.3. Comparación entre Etapas: Zinc

En base al gráfico 5.2.3 se aprecia que el Zinc se encuentra ligado en su mayoría a la etapa 4 correspondiente a la fase orgánica, teniendo un porcentaje promedio predominante de aproximadamente un 66%, seguido

por la tercera etapa ligada a los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en un 22%; mientras que, la etapa 2 ligada a los carbonatos y la etapa 1 ligada a cationes intercambiables corresponden a un 8% y 4% respectivamente.

También se observa que, las mayores concentraciones de Zn se encuentran en las últimas dos fases, lo que implica que las altas concentraciones no deberían representar un riesgo elevado para el medio acuático, puesto que este metal solo se liberaría en condiciones extremas de reducción y oxidación. Sin embargo, pese a que la fase intercambiable, perteneciente a la etapa 1, representa un 4% del contenido de este metal expresada en función de Sedimento, al analizarlos a nivel del contenido permitido para aguas (mg/L), ese valor constituye una elevada concentración que puede llegar a ser transferida desde el sedimento al agua, superando el límite establecido por el TULSMAS, lo que implica un riesgo ecológico mayor. Por lo tanto, la contaminación potencialmente por Zn en el río debe ser considerada.

5.3. ANÁLISIS DE LOS ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN

En vista de que en el Ecuador no existen regulaciones respecto al contenido de metales presentes en sedimentos, para poder evaluar el grado de contaminación de metales en esta zona se utilizaron el Índice de Geoacumulación y el índice de Carga Contaminante.

Análisis del índice de Geo-acumulación

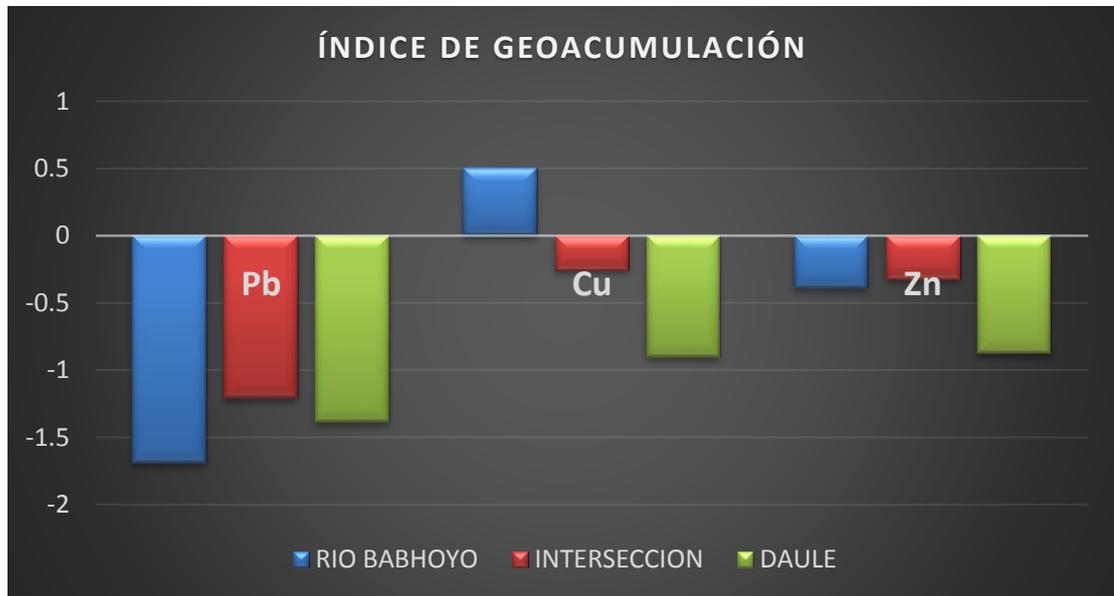


GRAFICO 5.3.1. Índice de Geo-acumulación Promedio

En la gráfica 5.3.1 se muestran los resultados de los índices de Geo-acumulación calculados de los 3 metales para los ríos Daule y Babahoyo, de acuerdo a la escala de Müller (TABLA 3.6.2) se puede observar que para Plomo los I_{geo} son aproximadamente de -1,69 para el río Babahoyo, -1,21 para la intersección y -1,39 para el río Daule, apreciando que la contaminación por este metal se acentúa en el río Daule. Para todos los sitios de muestreo, la calidad de sedimento por Pb no se encuentra contaminado ($I_{geo} < 0$). Para Cobre los I_{geo} son aproximadamente de -0,56 para el río Babahoyo, -0,26 para la intersección y -0,90 para el río Daule, apreciando que la contaminación por este metal se acentúa en el río Babahoyo. Para todos los sitios de muestreo del río Daule y su intersección,

la calidad de sedimento por Cu no se encuentra contaminado ($I_{geo} < 0$), mientras que, para el río Babahoyo se puede observar que se encuentra en transición entre No contaminado y Moderadamente contaminado. Para Zinc los I_{geo} son aproximadamente de -0,39 para el río Babahoyo, -0,32 para la intersección y -0,88 para el río Daule. Para todos los sitios de muestreo, la calidad de sedimento por Zn no se encuentra contaminado ($I_{geo} < 0$).

Sobre la base de los valores medios de I_{geo} de los puntos analizados, los sedimentos del Río Daule se enriquecen de los metales en el siguiente orden: $Zn > Cu > Pb$. Mientras que, para el río Babahoyo, se enriquecen de los metales en el siguiente orden: $Cu > Zn > Pb$.

Análisis del índice de Carga Contaminante (PLI)

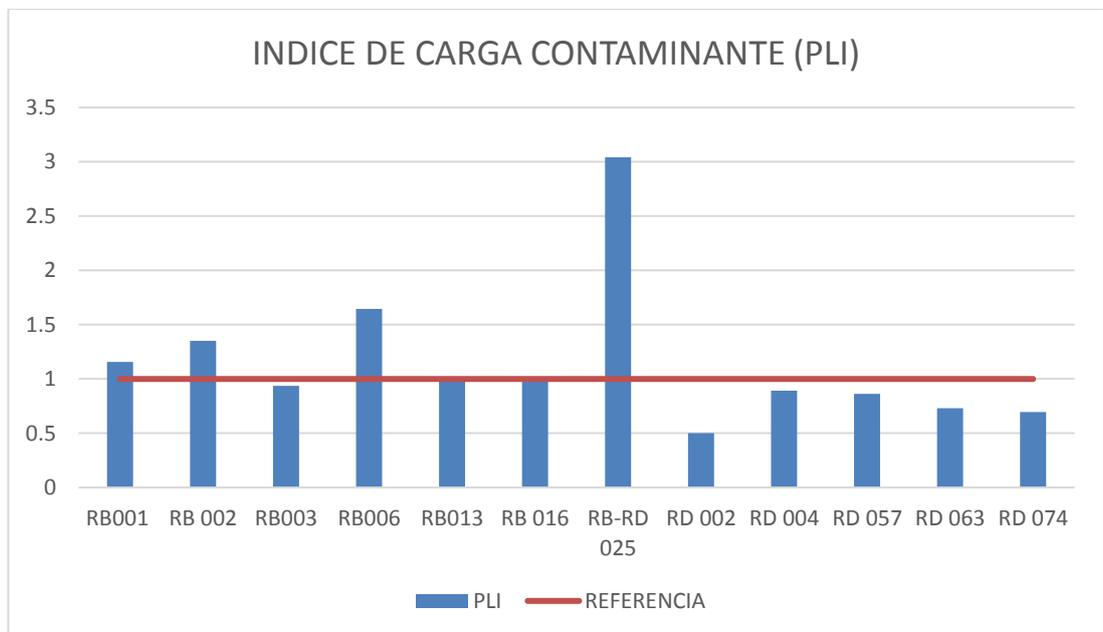


GRAFICO 5.3.2. Índice de Carga Contaminante (PLI)

Aun cuando el índice de Geoacumulación permite evaluar el sedimento por contenido individual de metal, es importante también evaluar el grado de contaminación global, considerando los niveles de concentración de los metales analizados en cada punto de muestreo, para esto se utiliza el índice de carga contaminante (PLI). El gráfico 5.3.2 muestra los resultados de PLI de todos los puntos evaluado para Pb, Cu y Zn.

Se puede observar que en general los puntos de muestreo recolectados en el río Daule presentan un PLI menor a 1, clasificando el sedimento de estos puntos como no contaminado, lo mismo sucede con las muestras RB003, RB013 y RB16.

Por otro lado, los puntos RB001, RB002, RB006 y RB-RD025 presentan un PLI mayor a 1, esto se debe a la concentración de Zinc que para dichas muestras fue elevado, clasificando el sedimento de estos puntos como fuertemente contaminados, esto pudo deberse a las actividades industriales que se realizan cerca del Río Babahoyo, ya que existen empresas que aún el día de hoy, se encuentran en proceso de regularización por parte del Ministerio de Ambiente (MAE).

5.4. ANÁLISIS CON LAS REGULACIONES INTERNACIONALES

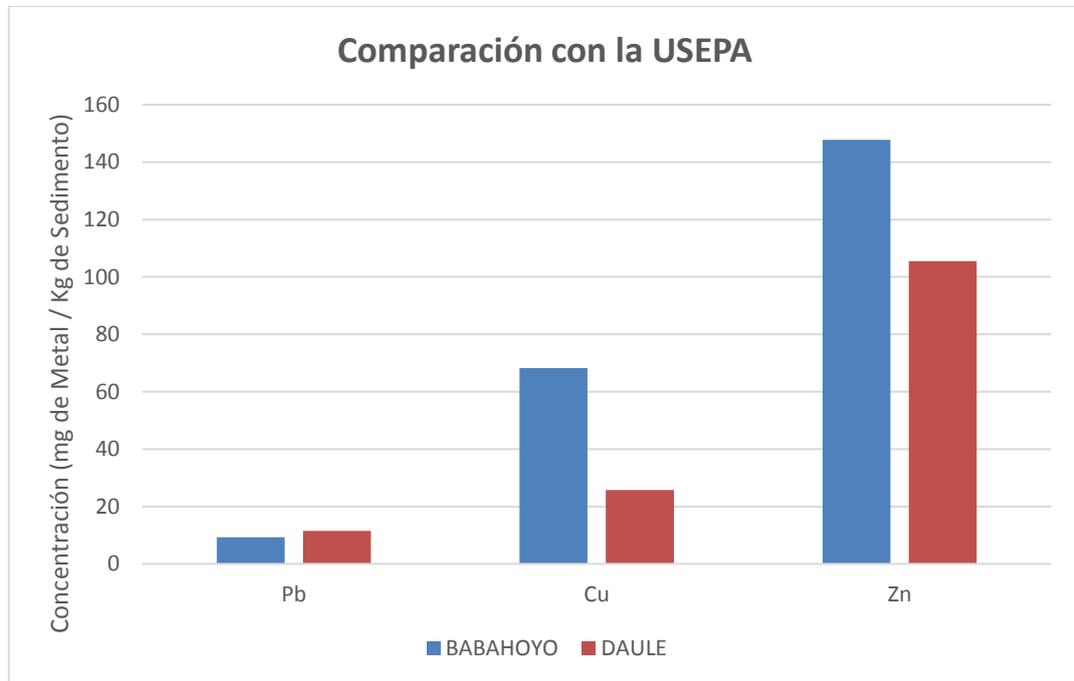


GRAFICO 5.4.1. Comparación con las Regulaciones Internacionales:
USEPA

Los resultados del análisis comparativo con las regulaciones Internacionales como la USEPA indican, de acuerdo a la TABLA 3.2.2, que para el río Babahoyo, el contenido de Pb presente en los sedimentos no sobrepasan los límites establecidos, ya que la concentración es de aproximadamente 9,28 mg/kg sedimento, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada, debido a que la concentración es de 147,74 mg/kg sedimento; y finalmente, para la concentración de Cu se observa que el sedimento se encuentra severamente contaminado, puesto que la concentración es de 68,27 mg/kg sedimento. Mientras que para el río Daule, el contenido de Pb y

Cu presente en los sedimentos no sobrepasan los límites establecidos, ya que sus concentraciones son de 11,47 mg/kg sedimento y 25,68 mg/kg sedimento respectivamente, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada, puesto que la concentración es de 105,45 mg/kg sedimento.

5.5. ANÁLISIS DE COMPARACIÓN ENTRE MÉTODOS

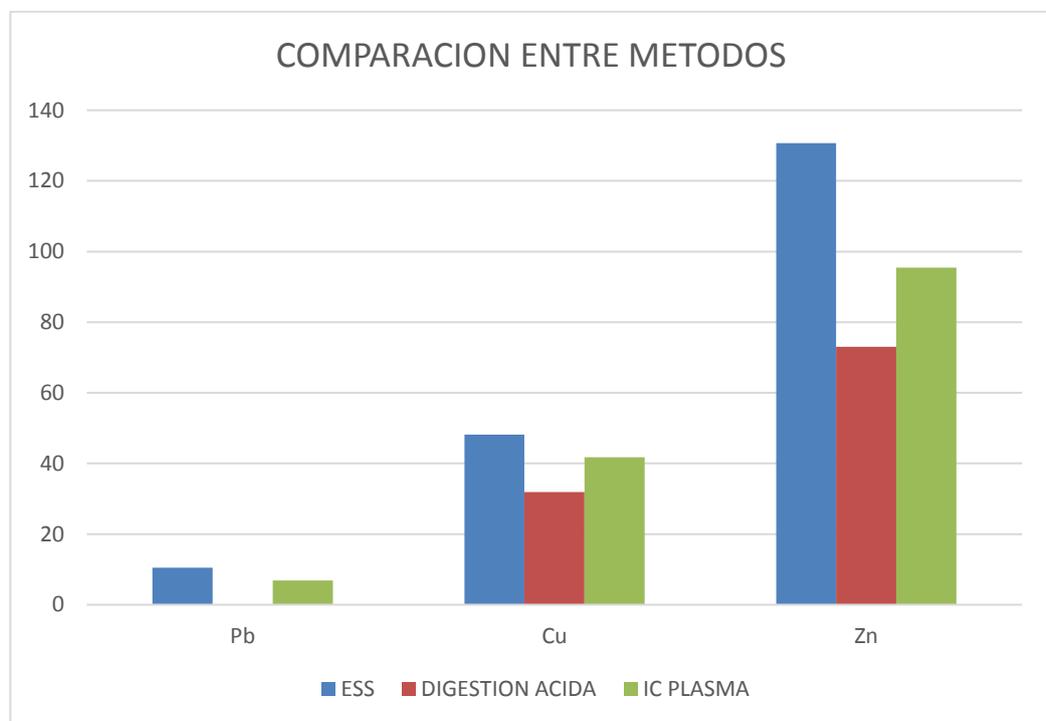


GRAFICO 5.5.1. Comparación entre Métodos

Adicionalmente, y como parte del análisis se procedió a realizar una comparación entre la ESS y otros métodos, como son la digestión ácida y la determinación de metales por ICP Plasma.

Aun cuando la digestión ácida es un método altamente utilizado para la extracción del contenido de metales presentes en muestras sólidas como son los sedimentos, este método es poco eficiente, debido a que tanto por su corta duración, como por el tipo de reactivos utilizados, no permite solubilizar completamente el contenido de metales presentes en las muestras que se analicen, como es el caso del Pb, que debido a su baja concentración dentro de la solución de agua regia no pudo ser fácilmente detectado por el equipo de EAA. Sin embargo, dado que el contenido de Cu y Zn eran mayores en los sedimentos, estos pudieron ser evaluados, confirmando la baja eficacia de la digestión ácida en comparación con la ESS. Por esta razón se procedió a hacer una comparación con el método de ICP Plasma que, al ser un equipo con bajos límites de detección, permite leer trazas de metales que difícilmente pueden medirse con el equipo de EAA.

En base al gráfico 5.5.1, se puede apreciar que la ESS remueve mayor contenido de metales, esto se debe a la aplicación de extracciones por etapas, siendo el Zn el metal con mayor concentración obtenida (aproximadamente 130 mg de Zn/ Kg de Sedimentos), seguida por el Cu con aproximadamente un 45 mg de Zn/ Kg de Sedimentos, y finalmente Pb, con concentraciones de aproximadamente 10 mg de Zn/ Kg de Sedimentos.

5.6. ANALISIS DE VARIACIONES DE PARAMETROS UTILIZADOS

Adicionalmente se realizó una etapa de prueba, en la que se modificaron ciertos parámetros, como concentración y volumen, del método original de Tessier y se compararon con el método original, con el objetivo de evaluar la eficiencia del método, así como también que parámetros influyen mayormente en la solubilización y extracción de metales pesados.

Análisis la Etapa de Prueba: Cobre

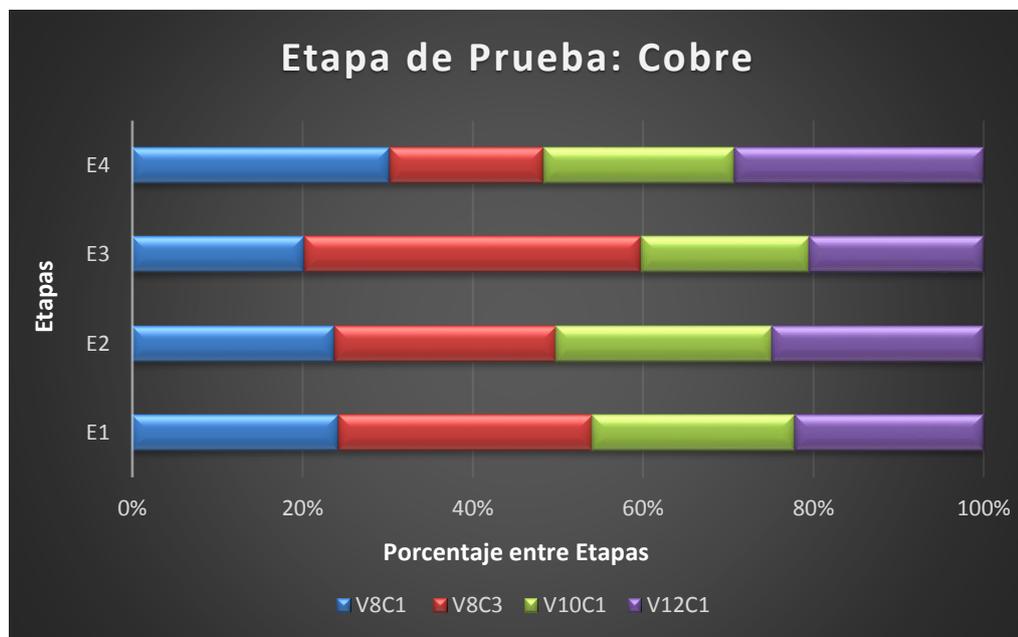


GRAFICO 5.6.1. Etapa de Prueba: Cobre

En base al Gráfico 5.6.1 se observa que con una mayor concentración de reactivos V8C3 (Volumen: constante, Concentración: 3 veces mayor) se logra una mejor solubilización del contenido de metales, en comparación con los parámetros originales. A su vez se aprecia que el incremento en

el volumen para este caso, varía muy poco en cuanto a la capacidad de liberación del Cobre.

Análisis la Etapa de Prueba: Plomo

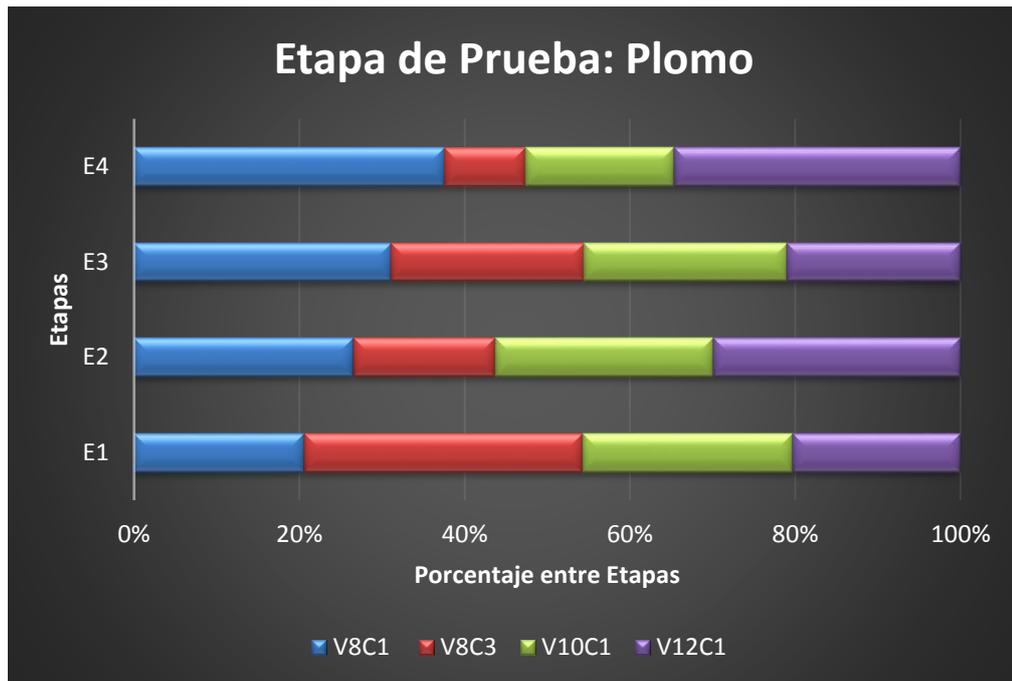


GRAFICO 5.6.2. Etapa de Prueba: Plomo

En base al Gráfico 5.6.2 se observa que para el plomo una mayor concentración de reactivos (V8C3), no consigue una extracción significativa del contenido de metales, en comparación con los parámetros originales. A su vez se aprecia que, para este metal, el incremento en el volumen tiene mayor influencia en la liberación del metal.

Análisis la Etapa de Prueba: Zinc

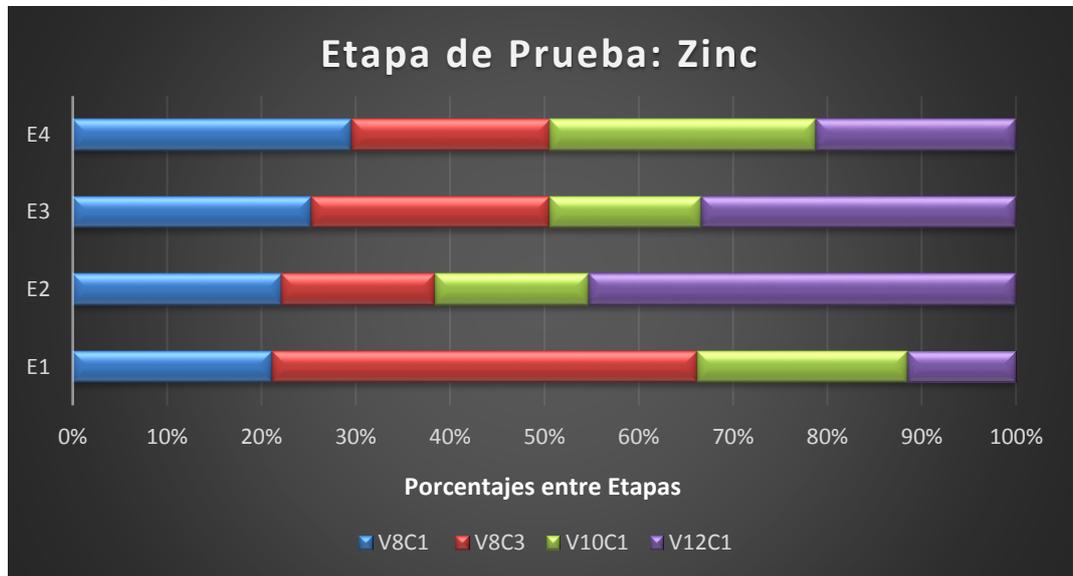


GRAFICO 5.6.3. Etapa de Prueba: Zinc

En base al Gráfico 5.6.3 se observa que con una mayor concentración de reactivo (V8C3) se logra una moderada solubilización del contenido de metales para la etapa 1, sin embargo, la variación de este mismo parámetro no es efectiva para la extracción de los metales asociados a los carbonatos. Por otro lado, se puede observar que la solución V10C1 es más eficiente en la etapa 1 que en la etapa 2, y esta situación es viceversa para el reactivo V12C1.

De los tres gráficos que se observaron se puede notar que los cambios concentración como el volumen no siempre resultan óptimos para aumentar la selectividad de los agentes extractores del metal que se encuentra presente en cada etapa.

CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

- Este estudio sirvió para evaluar la distribución, la retención y la liberación de Zinc, Cobre y Plomo en los sedimentos seleccionados de los ríos Daule y Babahoyo.
- El método de Extracción Secuencial Selectiva logra una mejor remoción del contenido de los metales de Zn, Cu y Pb en sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo, en comparación al método convencional de digestión ácida leído tanto por espectrofotometría en llama y por IC plasma, debido a que es un análisis realizado bajo condiciones específicas para remover los metales de las diferentes fracciones mineralógicas del sedimento.
- En general, el mayor contenido de metales se encuentra asociados a los óxidos de Fe-Mn y a la materia orgánica, es decir que estos están ligados a los niveles más reducidos, lo cual es positivo para la preservación del agua ya que en estas últimas etapas los metales son liberados por reacciones reductoras, oxidantes o por descomposición de la materia orgánica, permitiendo que los metales se mantengan en el suelo por un mayor periodo de tiempo.
- Las concentraciones de Zinc y Plomo en la fase de iones intercambiables presentan valores significativos que pueden llegar a

ser transferidos desde el sedimento al agua, superando el límite establecido por el TULSMAS, representando un riesgo potencial en la calidad del agua.

- Los resultados del análisis comparativo con las regulaciones Internacionales como la USEPA indican que: para el río Babahoyo el contenido de Pb presente en los sedimentos no sobrepasa los límites establecidos, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada; y finalmente, para la concentración de Cu se observa que el sedimento se encuentra severamente contaminado. Mientras que para el río Daule, el contenido de Pb y Cu presente en los sedimentos no sobrepasan los límites establecidos, en cuanto al contenido de Zn se define una contaminación moderada.
- El índice de carga contaminante mostro una contaminación global por Pb, Cu y Zn para los puntos RB001, RB002, RB006 y RB-RD025, la razón de contaminación, puede deberse a la presencia de Empresas Industriales que realizan sus actividades sin la debida regulación.
- De acuerdo la clasificación de Müller para los índices Geoacumulación mostraron que el sedimento en los puntos de muestreos del río Babahoyo se enriquecen de los metales en el siguiente orden: Cu >

Zn > Pb; mientras que, para el río Daule los metales se encuentran enriquecidos en el siguiente orden: Zn > Cu > Pb.

- Para la etapa de prueba, podemos concluir que para ciertas condiciones las variaciones realizadas al método de ESS de Tessier, se podía apreciar que un incremento en el volumen y en la concentración del reactivo utilizado, genera un incremento del contenido de metales pesados extraídos de los sedimentos. Sin embargo, un cambio en las condiciones no siempre aumenta la eficiencia del proceso de ESS.
- En nuestro país no existen estudios de caracterización de metales en sedimentos, sin embargo, se observa que las concentraciones de Zinc, cobre y plomo son significativas y representan un posible riesgo ambiental, justificando que se apliquen técnicas de remediación para su remoción, por lo cual esta investigación sirve como una base de datos para futuros proyectos de tratamiento por metales pesado en sedimentos.

6.2. RECOMENDACIONES

- Complementar la investigación utilizando concentraciones menores de las sustancias extractantes para evaluar como varia la remoción de los metales analizados en el sedimento de los ríos Daule y Babahoyo.

- Ampliar la siguiente investigación para la determinación de las concentraciones de Cadmio y Cromo, que son otros tipos de metales pesados que se encuentran en cantidades moderadas tanto para muestras de sedimento como de agua.
- Incluir el uso del equipo de ultrasonido, para lograr una determinación más acertada del contenido de metales extraídos en cada fase, ya que este equipo permite dispersar en el medio líquido aquellos metales que se mantuvieron retenidos en el sedimento por distintas fuerzas de atracción.
- Utilizar el método de Espectrometría de Absorción Atómica por Horno grafito para detectar los metales pesados con bajas concentraciones, de esta manera se puede lograr una lectura más acertada.
- Realizar evaluaciones de control ambiental en los ríos Daule y Babahoyo, de manera periódica a fin de monitorear la calidad de agua y de sedimento, ya que como se mostró en este estudio el contenido de metales pesados acumulados en el sedimento representan un riesgo potencial y cualquier cambio o perturbación en el medio acuático puede liberar los mismo provocando daños severos a los conjuntos bentónicos.

- Difundir la técnica de extracción secuencial selectiva para determinación del contenido de metales pesados en sedimentos, puesto que, al ser un método realizado por etapas, permite obtener una mayor remoción de los mismos, siendo altamente eficiente en comparación a otros procesos como la Digestión Ácida.

ANEXOS

ANEXO I

FOTOGRAFÍAS DEL ENSAYO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA



Figura 1. Reactivos utilizados



Figura 2. Centrifugación de las Muestras de la Etapa 1



Figura 2. Almacenamiento de las Muestras en tubos de ensayo

ANEXO II

FOTOGRAFÍAS DEL ENSAYO DE DIGESTIÓN ÁCIDA



Figura 1. Agua Regia: Ácido Nítrico – Ácido Clorhídrico (1:3)



Figura 2. Calentamiento en Agua Regia de los Sedimentos de los ríos Daule y Babahoyo



Figura 3. Sorbona para expulsión de los Gases producidos durante el Calentamiento con Agua Regia

ANEXO III

FOTOGRAFÍAS DEL ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA



Figura 1. Determinación del Contenido de Zinc de una muestra de la Etapa 3



Figura 2. Color de la llama para una muestra de la Etapa 3



Figura 3. Color de la llama para una muestra de la Etapa 4

ANEXO IV

TABLA 10. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce				
Parámetros		Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y Grasas.		Sust. solubles en hexano	mg/l	30,0
Alkil mercurio			mg/l	No detectable
Aluminio		Al	mg/l	5,0
Arsénico total		As	mg/l	0,1
Bario		Ba	mg/l	2,0
Boro Total		B	mg/l	2,0
Cadmio		Cd	mg/l	0,02
Cianuro total		CN	mg/l	0,1
Cinc		Zn	mg/l	5,0
Cloro Activo		Cl	mg/l	0,5

Figura 3. Tabla 10: Límites de descarga a un cuerpo de Agua Dulce (Libro IV - TULSMA)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Internet:

- [1] Haz García, C., El río Guayas. Aguas arriba – aguas abajo, Informativo Marítimo Portuario. Disponible en:
<http://www.camae.org/files/Informar/A%C3%B1o%202013/Octubre/Aprendiendo%20mas/Aprendiendo%20mas.pdf>
- [2] Estudio de la Presa Abelardo L. Rodríguez, Sonora, México. Disponible en:
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/21123/Capitulo2.pdf>

Libros:

- [3] Ministerio del Ambiente, Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), 2015.

Artículos:

- [4] Yong, R.N., Bentley, S. P., Harris, C., Yaacob, W.Z.W., *Selective Sequential Extraction analysis (SSE) on Estuarine Alluvium Soils*, Geoenvironmental Engineering Research Centre and Department of Earth Science, Cardiff University, Reino Unido.
- [5] Open Access Scientific Reports, A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, 2012.

- [6] Multi-Elemental Determination of Metals by Atomic Absorption Spectroscopy.
- [7] Chira Fernández, J., *Metales Biodisponibles en la cuenca alta del río Torres-Vizcarra, departamentos de Ancash y Huánuco*, Ingeniería Geológica de la Universidad de Nacional Mayor de San Marcos.
- [8] López Julián, P.L., Mandado Collado, J. M., *Extracciones Químicas Secuenciales de Metales Pesados. Aplicación en Ciencias Geológicas*, 2002.
- [9] Journal of Al-Nahrain University, *Using Pollution Load Index (PLI) and Geoaccumulation Index (I-Geo) for the Assessment of Heavy Metals Pollution in TIGRIS River Sediment in Baghdad Region*, 2011.
- [10] Saha, P. K., Hossain, M. D., *Assessment of Heavy Metal Contamination and Sediment Quality in the Buriganga River, Bangladesh*, 2011.
- [11] Chakravarty, M., Patgiri, A. D., *Metal Pollution Assessment in Sediments of the Dikrong River, N. E. India*, 2009.