



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

AREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TITULO DE INGENIERIO EN GESTIÓN AMBIENTAL

Determinación de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, para la evaluación de la calidad del agua en afluentes cercanos al volcán Cotopaxi

TRABAJO DE TITULACIÓN.

AUTOR: Gomez Castro, Alvaro Damián

DIRECTOR: Aguilar Ramírez, Silvio David, M. Sc

CENTRO UNIVERSITARIO QUITO

2018



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

Septiembre, 2018

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Magister

Silvio David Aguilar Ramírez

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: Determinación de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, para la evaluación de la calidad del agua en afluentes cercanos al volcán Cotopaxi, realizado por Alvaro Damián Gómez Castro, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, enero de 2018

f)

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“ Yo Gómez Castro Alvaro Damián declaro ser autor del presente trabajo de titulación: Determinación de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, para la evaluación de la calidad del agua en afluentes cercanos al volcán Cotopaxi, de la Titulación de Ingeniería en Gestión Ambiental, siendo Silvio David Aguilar Ramírez director del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”



f.

Autor: Alvaro Damián Gómez Castro

Cédula: 100332215-1

DEDICATORIA

El presente trabajo va dedicado a mi familia; a mis padres por su guía y ejemplo, por hacerme un hombre de bien; a mis hermanos, que siempre he visto en ellos un ejemplo a seguir; a mis sobrinos, que este trabajo inspire en ellos deseos de superación; a mi amada esposa Alexandra, que siempre está a mi lado apoyándome en todo, y en especial a mi adorable hija, Sofía. Para ti hija mía, que, mucho antes de nacer, fuiste ya mi inspiración y me diste las ganas de luchar y culminar ésta etapa de formación.

Alvaro Damián Gómez

AGRADECIMIENTO

Al Laboratorio LASA, en especial al Dr. Marco Guijarro, que gracias a su colaboración, guía y apoyo técnico fue posible la ejecución de la parte experimental del presente trabajo.

A la Universidad Técnica Particular de Loja, a todos mis profesores, a la coordinación de carrera, a la Ing. Rosa Armijos y la secretaria, por su colaboración académico-administrativa oportuna y efectiva.

A mi tutor, Mgtr. Silvio Aguilar, que me supo guiar eficazmente durante todo el proceso de elaboración del trabajo de titulación, de principio a fin.

A mi esposa Alexandra, por sobrellevar estos últimos años mis traspasos de estudio, por apoyarme moral y emocionalmente, por su guía profesional, por impulsarme en los momentos de debilidad y por animarme a seguir adelante para culminar con éxito esta titulación.

Y a todas las personas que directa o indirectamente formaron parte de la realización de este documento e influenciaron para la obtención de esta que sería, mi segunda profesión.

Muchísimas gracias a todos.

Alvaro Damián Gómez

INDICE DE CONTENIDOS

CARATULA	1
APROBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	2
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	3
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
INDICE DE CONTENIDOS.....	6
INDICE DE TABLAS.....	9
INDICE DE FIGURAS.....	11
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
LISTA DE ABREVIATURAS	3
INTRODUCCIÓN.....	4
Objetivos.....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos.....	7
CAPITULO I.....	8
MARCO TEÓRICO	8
1.1 Cuenca hidrográfica.....	9
1.2 Ríos.....	9
1.2.1 Río Cutuchi.....	10
1.2.2 Río Pita.....	10
1.3 Agua.....	11
1.3.1 Agua Cruda.....	11
1.3.2 Agua Superficial.....	12
1.4 Calidad del Agua.....	13
1.5 Toma de muestras	13
1.6 Parámetros fisicoquímicos.....	14
1.6.1 Plomo y sus efectos adversos.....	14
1.6.2 Cadmio y sus efectos adversos.....	15
1.6.3 Cobre.....	16
1.6.4 Zinc.....	16
1.6.5 Potencial de hidrogeno (pH).....	17
1.6.6 Conductividad eléctrica.....	18
1.6.7 Temperatura.....	19
1.7 Espectroscopia.....	20

1.7.1	Proceso de absorción.	20
1.7.2	Espectroscopia de absorción atómica de llama.....	21
1.7.3	Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito.	22
1.8	Legislación Ambiental en el Ecuador	24
1.9	Principios estadísticos	25
1.9.1	La media y la desviación estándar.	25
1.9.2	El análisis de la varianza.....	26
1.9.3	La prueba de Fisher F	27
1.9.4	El estadístico t	27
1.9.5	El arreglo combinatorio o bloques al azar.	28
CAPITULO II.....		29
MATERIALES Y MÉTODOS.....		29
2.1	Puntos de monitoreo.....	30
2.2	Toma de muestras y transporte	33
2.3	Metodología de análisis	34
2.4	Condiciones de trabajo	38
2.4.1	Análisis de plomo.....	38
2.4.2	Análisis de cadmio.....	39
2.4.3	Análisis de cobre.....	40
2.4.4	Análisis de zinc.	41
2.4	Tratamiento estadístico	41
2.5.1	ANOVA.	41
2.5.2	Arreglo combinatorio.....	42
CAPITULO III.....		43
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		43
3.1	Datos y resultados de parámetros <i>in-situ</i>	44
3.2	Datos de la curva de plomo	48
3.3	Datos de la curva de cadmio	49
3.4	Datos de la curva de cobre.....	50
3.5	Datos de la curva de zinc	51
3.6	Concentraciones obtenidas de plomo y cadmio.....	52
3.7	Concentraciones obtenidas de cobre y zinc	55
3.8	Datos de recuperaciones.....	64
3.9	Datos de Materiales de Referencia Certificados (MRC's).....	65
3.10	Datos estadísticos	66
3.10.1	Tendencia estadística del plomo en el río Pita.	66
3.10.2	Tendencia estadística del cadmio en el río Pita.	67

3.10.3	Tendencia estadística del cobre en el río Pita.....	67
3.10.4	Tendencia estadística del zinc en el río Pita.	68
3.10.5	Tendencia estadística del plomo en el río Cutuchi.	69
3.10.6	Tendencia estadística del cadmio en el río Cutuchi.....	70
3.10.7	Tendencia estadística del cobre en el río Cutuchi.	71
3.10.8	Tendencia estadística del zinc en el río Cutuchi.....	72
3.11	Resultados del ANOVA	73
CONCLUSIONES		75
RECOMENDACIONES.....		77
BIBLIOGRAFÍA.....		78
ANEXOS.....		81

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Escala de pH.....	17
Tabla 2. Ubicación de los puntos de monitoreo.....	33
Tabla 3. Curvas de calibración para Pb, Cd, Cu y Zn.....	36
Tabla 4. Concentración de muestras fortificadas	37
Tabla 5. Concentración asignada de materiales de referencia.....	38
Tabla 6. Parámetros ópticos y de trabajo para plomo.	39
Tabla 7. Condiciones del horno para plomo.....	39
Tabla 8. Parámetros ópticos y de trabajo para cadmio.	39
Tabla 9. Condiciones del horno para cadmio.	40
Tabla 10. Parámetros ópticos y de trabajo para cobre.....	40
Tabla 11. Flujo de combustible y posición de mechero para cobre.	40
Tabla 12. Parámetros ópticos y de trabajo para zinc.....	41
Tabla 13. Flujo de combustible y posición de mechero para zinc.....	41
Tabla 14. Análisis de varianza para tratamientos con un solo valor	41
Tabla 15. Determinación de factores y niveles.....	42
Tabla 16. Resultados río Pita - febrero	59
Tabla 17. Resultados río Pita - junio	60
Tabla 18. Resultados río Cutuchi - febrero.....	61
Tabla 19. Resultados río Cutuchi - junio	62
Tabla 20. Datos de MRC´s.....	65
Tabla 21. Estadístico t para materiales de referencia.....	65
Tabla 22. Prueba de Fisher calculada y tabulada	73
Tabla 23. Datos <i>in-situ</i> en el mes de febrero.....	82
Tabla 24. Datos <i>in-situ</i> en el mes de junio.	82
Tabla 25. Curvas de calibración para plomo	83
Tabla 26. Curvas de calibración para cadmio	83
Tabla 27. Curvas de calibración para cobre.....	83
Tabla 28. Curvas de calibración para zinc	84
Tabla 29. Lecturas obtenidas para plomo y cadmio por AA-horno de grafito	84
Tabla 30. Lecturas obtenidas para zinc y cobre por AA-llama.....	85
Tabla 31. Recuperaciones de metales en los ríos Pita y Cutuchi.....	86
Tabla 32. Concentraciones de plomo en el río Pita.....	86
Tabla 33. Arreglo Combinatorio para plomo en el río Pita.....	86
Tabla 34. Concentraciones de plomo en el río Cutuchi.....	87
Tabla 35. Arreglo Combinatorio para plomo en el río Cutuchi.....	87
Tabla 36. Concentraciones de cadmio en el río Pita	87
Tabla 37. Arreglo Combinatorio para cadmio en el río Pita	88
Tabla 38. Concentraciones de cadmio en el río Cutuchi	88
Tabla 39. Arreglo Combinatorio para cadmio en el río Cutuchi	88
Tabla 40. Concentraciones de cobre en el río Pita.....	89
Tabla 41. Arreglo Combinatorio para cobre en el río Pita.....	89
Tabla 42. Concentraciones de cobre en el río Cutuchi.....	89
Tabla 43. Arreglo Combinatorio para cobre en el río Cutuchi.....	90
Tabla 44. Concentraciones de zinc en el río Pita	90
Tabla 45. Arreglo Combinatorio para zinc en el río Pita	90
Tabla 46. Concentraciones de zinc en el río Cutuchi	91
Tabla 47. Arreglo Combinatorio para zinc en el río Cutuchi	91
Tabla 48. Análisis de Varianza - Plomo - Río Pita.....	91

Tabla 49. Análisis de Varianza - Cadmio - Río Pita.....	92
Tabla 50. Análisis de Varianza - Zinc - Río Pita	92
Tabla 51. Análisis de Varianza - Cobre - Río Pita	92
Tabla 52. Análisis de Varianza - Plomo - Río Cutuchi.....	92
Tabla 53. Análisis de Varianza - Cadmio - Río Cutuchi.....	93
Tabla 54. Análisis de Varianza - Zinc - Río Cutuchi	93
Tabla 55. Análisis de Varianza - Cobre - Río Cutuchi	93

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de los ríos Pita y Cutuchi	9
Figura 2. Río Cutuchi, provincia de Cotopaxi	10
Figura 3. Río Pita, provincia de Pichincha.....	11
Figura 4. Potenciómetro para mediciones de pH	18
Figura 5. Conductivímetro.....	19
Figura 6. Termómetros usados en el laboratorio.....	20
Figura 7. Espectroscopia de absorción atómica con llama.....	22
Figura 8. Lámpara de cátodo hueco (HCL)	22
Figura 9. Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito	23
Figura 10. Tubos de grafito - absorción atómica electrotérmica.	23
Figura 11. Diagrama de la metodología del proyecto.....	30
Figura 12. Puntos de monitoreo. Río Pita	31
Figura 13. Ubicación de puntos en río Cutuchi con respecto al volcán Cotopaxi.....	31
Figura 14. Puntos de monitoreo. Río Cutuchi	32
Figura 15. Dispositivo GPS.....	32
Figura 16. Medidor Multiparámetro	34
Figura 17. Microondas para digestión ácida de muestras	34
Figura 18. Rampa de digestión de muestras.....	35
Figura 19. Espectrofotómetro de absorción atómica dotado con horno de grafito y llama. ...	35
Figura 20. pH - Río Pita	44
Figura 21. pH - Río Cutuchi	45
Figura 22. Temperatura - Río Pita.....	46
Figura 23. Temperatura - Río Cutuchi.....	46
Figura 24. Conductividad - Río Pita	47
Figura 25. Conductividad - Río Cutuchi.....	47
Figura 26. Resumen de la curva de plomo en febrero.....	48
Figura 27. Resumen de la curva de plomo en junio	49
Figura 28. Resumen de la curva de cadmio en febrero.....	49
Figura 29. Resumen de la curva de cadmio en junio.....	50
Figura 30. Resumen en la curva de cobre en febrero	50
Figura 31. Resumen de la curva de cobre en junio	51
Figura 32. Resumen de la curva de zinc en febrero.....	51
Figura 33. Resumen de la curva de zinc en junio.....	52
Figura 34. Concentración de plomo en el río Pita	52
Figura 35. Concentración de plomo en el río Cutuchi.....	53
Figura 36. Concentración de cadmio en el río Pita.....	54
Figura 37. Concentración de cadmio en el río Cutuchi.....	54
Figura 38. Concentración de cobre en el río Pita	55
Figura 39. Concentración de cobre en el río Cutuchi	56
Figura 40. Concentración de zinc en el río Pita.....	57
Figura 41. Concentración de zinc en el río Cutuchi.....	57
Figura 42. Porcentajes de recuperación.....	64
Figura 43. Tendencia de la concentración de plomo en el río Pita	66
Figura 44. Tendencia de la concentración de cadmio en río Pita	67
Figura 45. Tendencia de la concentración de cobre en el río Pita	68
Figura 46. Tendencia de la concentración de zinc en el río Pita	69
Figura 47. Tendencia de la concentración de plomo en el río Cutuchi	70
Figura 48. Tendencia de la concentración de cadmio en el río Cutuchi	71

Figura 49. Tendencia de la concentración de cobre en el río Cutuchi	72
Figura 50. Tendencia de la concentración de zinc en el río Cutuchi.....	73

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la calidad del agua de dos importantes efluentes del volcán Cotopaxi, los ríos Pita y Cutuchi.

El estudio se enmarcó objetivamente en la determinación de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito; así como cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica con llama, las dos técnicas fueron desarrolladas en el Laboratorio LASA en Quito-Ecuador.

En cada uno de los ríos se establecieron tres puntos de muestreo. La toma de muestras se realizó en dos épocas distintas del año 2017.

Se tomaron además, datos de campo como pH, temperatura y conductividad, para aportar aún más a la línea base.

El agua de los ríos Pita y Cutuchi no cumplen con la normativa TULSMA Tabla 2 en los parámetros Pb, Zn y Cu respectivamente.

No se encontraron diferencias significativas entre las dos épocas del año de acuerdo al análisis ANOVA ($p > 0,05$), sin embargo en junio tanto el plomo como el cadmio tienden a concentrarse ligeramente en ambos ríos. El zinc y cobre se mantienen estables en las dos épocas.

Palabras claves: absorción atómica; cadmio; calidad de agua; cobre; plomo; río Cutuchi; río Pita; volcán Cotopaxi; zinc.

ABSTRACT

In the present work, the water quality of two important effluents of the Cotopaxi volcano, the Pita and Cutuchi rivers, was studied.

The study was objectively framed in the determination of lead and cadmium by atomic absorption spectroscopy with graphite furnace; as well as copper and zinc by atomic absorption spectroscopy with flame, the two techniques were developed in the LASA Laboratory in Quito-Ecuador.

In each of the rivers, three sampling points were established. Samples were taken at two different times in 2017.

In addition, field data such as pH, temperature and conductivity were taken to further contribute to the baseline.

The water from the Pita and Cutuchi rivers do not comply with the TULSMA regulations Table 2 in the parameters Pb, Zn and Cu respectively.

No significant differences were found between the two seasons of the year according to the ANOVA analysis ($p > 0.05$), however in June both the lead and the cadmium tend to concentrate slightly in both rivers. Zinc and copper remain stable at both times.

Keywords: atomic absorption; cadmium; water quality; copper; lead; Cutuchi river; Pita river; Cotopaxi volcano; zinc.

LISTA DE ABREVIATURAS

- °C Grados centígrados
- µg/L Microgramo por litro
- µS/cm Microsiemens por centímetro
- AA Absorción atómica
- ANOVA Análisis de varianza
- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- Cd Cadmio
- Cu Cobre
- CV Coeficiente de variación

- DBO Demanda bioquímica de oxígeno
- DQO Demanda química de oxígeno
- EPMAPS Empresa Pública Metropolitana de Agua Potable y Saneamiento
- EPT Ephemeroptera, plecoptera y trichoptera
- HG Horno de grafito

- IARC International Agency for Research on Cancer
- mg/L Miligramo por litro
- Pb Plomo
- Pd Paladio
- pH Potencial de hidrogeno
- ppb partes por billon
- SENAGUA Secretaría Nacional del Agua
- SIU Sistema Internacional de Unidades
- T° Temperatura
- US EPA Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
- Zn Zinc

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se desconoce la existencia de estudios o investigaciones realizadas con respecto al establecimiento de una línea base fisicoquímica de afluentes en las cercanías a las cuencas donde se originan los ríos Pita y Cutuchi, en el volcán Cotopaxi.

Existen investigaciones realizadas con respecto al análisis fisicoquímico y calidad de agua tanto en el río Pita como Cutuchi, pero en aguas mucho más abajo, donde los cauces de agua ya han sufrido algún tipo de perturbación antropogénica, como es el caso de los lugares cercanos a poblaciones y/o industrias.

Según Huertas (2014, p 57) “el río Cutuchi se encuentra en buen estado conforme al análisis fisicoquímico,.... pero según el índice EPT¹ el agua se encuentra fuertemente contaminada.” Este estudio lo realizó en las aguas del Cutuchi cercanas a las poblaciones de Lasso, Latacunga y Pillaro respectivamente.

Por otro lado, según Torres (2015), “el agua del río Pita es limpia”, sin embargo “se evidencia una contaminación por coliformes fecales en altas concentraciones, valores que sobrepasan los límites de la norma.” Además realizó análisis de metales como arsénico, cadmio, cobre, cromo, cobalto, mercurio, plomo y zinc; donde sus resultados cumplen la normativa a pesar de no mencionar la técnica utilizada para los análisis. El muestreo lo llevó a cabo en las aguas del río Pita en las cercanías del barrio Selva Alegre del cantón Rumiñahui.

Yáñez & Vásquez (2015), se enfocaron básicamente en la caracterización fisicoquímica y comparación con normativas de las aguas residuales del río Cutuchi en la población de Lasso cantón Latacunga; hacen hincapié en resultados fuera de norma de descargas industriales en la zona, como son la DBO y DQO, pero no realizaron análisis de metales, a excepción de hierro.

Los estudios como se mencionan anteriormente, se encaminan a la caracterización fisicoquímica de los ríos aguas abajo, seguramente para determinar sus grados de contaminación debido a las actividades industriales, agrícolas o ganaderas, y para definir estrategias de depuración y descontaminación; sin embargo se podría decir que no existe aún estudios sobre análisis fisicoquímicos específicamente de metales en las proximidades de las cuencas de los ríos Pita y Cutuchi, los cuales se originan en el volcán Cotopaxi

¹ EPT: Análisis Ephemeroptera, Plecoptera, Trecoptera. Macroinvertebrados sensibles a contaminantes en el agua, su presencia ayuda a determinar el estado de la calidad del agua.

En el mundo desarrollado hay preocupación por los posibles riesgos para la salud que pueden surgir a largo plazo por la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas en el agua para beber, en especial de compuestos potencialmente carcinogénicos (Tebbut, 1995).

Los elementos metálicos son utilizados por la industria en grandes cantidades y para una variada gama de aplicaciones (catalizadores, pinturas, detergentes, material de construcción, aditivos, pesticidas, etc...). Buena parte de la cantidad utilizada en estas actividades termina por incorporarse en el medio en forma iónica, y, por tanto, soluble (Domenech, 1995).

Las fuentes que generan más emisiones metálicas, junto al tipo de metales que se vierten son por ejemplo la minería (As, Cu, Cd, Pb, Mn, Hg), tratamiento de superficies (Cd, Cr, Cu, Ag, Zn), industria en general (B, Cd, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Mo, Zn, Ni), aguas residuales urbanas (Cu, B, Al, Fe, Pb, Zn, Ni) (Domenech, 1995).

Según Albert (1997) “La actividad volcánica es la mayor fuente natural de liberación de cadmio a la atmosfera.” Entre otros metales.

Por otro lado, uno de los procesos previos a la potabilización del agua para consumo humano es la captación, este proceso se lo hace muchas veces directamente de afluentes naturales provenientes de mantos subterráneos o deshielos de glaciares. Se conoce que el Río Pita es fuente de captación y sirve de abastecimiento para el “*Sistema Conducciones Orientales*” compuesto por las plantas Puengasi, Conocoto y El Placer, pertenecientes a la EPMAPS del Distrito Metropolitano de Quito; también se conoce que el Río Cutuchi por su gran extensión sirve en algunos tramos de su trayecto como vertedero de aguas residuales de algunos procesos industriales, se sabe que en los recientes años ha crecido la preocupación tanto de los habitantes aledaños como de las autoridades, a tal punto que ya se están llevando a cabo planes para recuperación hidrológica del Río Cutuchi, debido a la creciente contaminación del mismo (SENAGUA, 2010).

Además, a la fecha no se conocen de estudios o análisis fisicoquímicos de metales realizados en las aguas cercanas al origen de los ríos en cuestión.

Es conveniente la determinación fisicoquímica de metales contaminantes y a veces tóxicos, en el agua natural, ya sea que se destine para potabilización, riego o descarga residual; ya que metales como por ejemplo el plomo y cadmio si están fuera de límites máximos permisibles podrían sufrir procesos de bioacumulación y afectar al ser humano si son consumidos directamente a través del agua, o indirectamente si se consumen alimentos productos del agro como legumbres, hortalizas, frutas, tubérculos, raíces comestibles (Albert, L 1997) o incluso si se consume leche bovina.

Según manifiesta Albert (1997). “En este momento ningún gobierno y sociedad pueden darse el lujo de ignorar que existen los riesgos ambientales, los cuales causan daños que muchas veces son irreparables y que es más sensato y redituable establecer oportunamente los controles esenciales, antes que enfrentarse a indemnizar a miles de personas, rehabilitar sitios contaminados o, inclusive, cancelar el uso de algunas sustancias cuyo control eficaz es imposible.”

Metales como estos (Pb, Cd, Cu, Zn) en determinadas dosis pueden incluso llegar a ser carcinogénicos², por lo que es fundamental establecer una línea base “metálica” en la matriz “agua natural” para asegurar y mantener la salud pública y mitigar o erradicar las enfermedades asociadas a estos metales.

Según Harris (2007). “Un horno de grafito.....permite mayor sensibilidad que las llamas, y requiere menos muestra.” Por lo que Cd y Pb por ser los metales con más riesgo tóxico se los analizará por esta técnica, a comparación de Cu y Zn, que se los analizará con llama.

Con los datos obtenidos del análisis de los metales planteados, se establecerá un línea base fisicoquímica de los ríos mencionados, la cual podrá ser complementada con otras investigaciones y otros parámetros fisicoquímicos, microbiólogos y biológicos, con el fin de poseer una caracterización integral de la calidad del agua, y observar los cambios en sus concentraciones conforme recorren sus cauces.

² Enciclopedia de Seguridad y Salud en el Trabajo.

Objetivos

Objetivo General.

- Determinar la concentración de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito, en tres distintos puntos de los ríos Pita y Cutuchi respectivamente, en dos épocas distintas del año.

Objetivos Específicos.

- Determinar parámetros *in situ* como pH, temperatura y conductividad eléctrica.
- Determinar la concentración de zinc y cobre por espectroscopia de absorción atómica de llama, en los tres puntos definidos de los ríos Pita y Cutuchi respectivamente, en dos épocas distintas del año.
- Establecer gráficamente las tendencias de las concentraciones de los metales en los dos ríos, en las dos épocas del año.
- Obtener mediante ANOVA el estadístico o prueba Fisher ("*F*" calculada y tabulada) y determinar si hay diferencias significativas entre los datos.
- Comparar las concentraciones de los metales con normativas oficiales ambientales.

CAPITULO I
MARCO TEÓRICO

1.1 Cuenca hidrográfica

Según la FAO (2017). “Una cuenca hidrográfica es una zona geográfica drenada por una corriente de agua. Este concepto se aplica a varias escalas, que van desde una superficie agrícola atravesada por un arroyo (microcuenca) hasta las grandes cuencas fluviales (o cuencas lacustres).”

Una cuenca principal es el conjunto de cuencas pequeñas que pertenecen a un mismo desagüe. Cada cuenca tiene su propio sistema hidrológico formado por los drenajes de las subcuencas, éstas por las microcuencas y así, sucesivamente, hasta territorios muy pequeños por los que escurre el agua solo durante las temporadas de lluvia y por periodos muy cortos de tiempo (Muñoz, 2011).

1.2 Ríos.

Estos cuerpos de agua, comúnmente denominados corrientes, se caracterizan porque fluyen unidireccionalmente con velocidades promedio relativamente altas que varían entre 0,1 y 1 m/s. El flujo en los ríos es altamente variable y depende de las condiciones climáticas y de las características del área de drenaje. En general, los ríos son cuerpos de agua los cuales pueden considerarse permanentemente mezclados, y en la mayoría de ellos, la calidad del agua es importante en el sentido del flujo (Sierra, 2011).

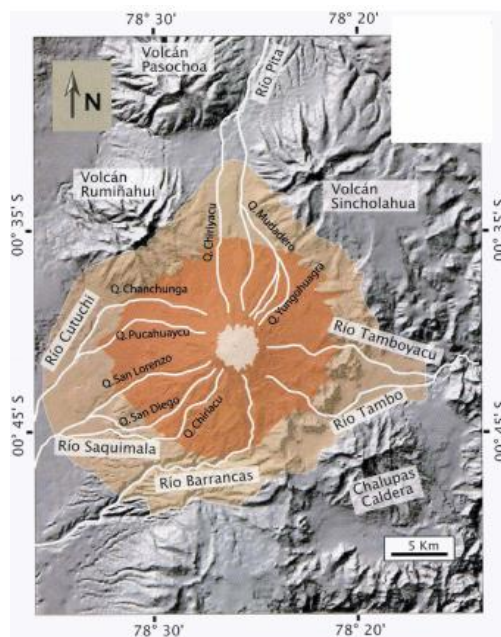


Figura 1. Ubicación geográfica de los ríos Pita y Cutuchi
Fuente: Recuperado de: file:///D:/Datos%20AA500/Downloads/CD-0241.pdf
Elaborado por: Mothes, P. 2005.

1.2.1 Río Cutuchi.

Río principal de la Hoya Central Oriental del Patate. Este río recorre los lados occidentales del parque y luego en unión al río Ambato forman el río Patate y que luego será el río Pastaza que drena sus aguas hacia la Amazonía (Jácome, 2009). Las figuras 1 y 2 muestran la ubicación del río Cutuchi.

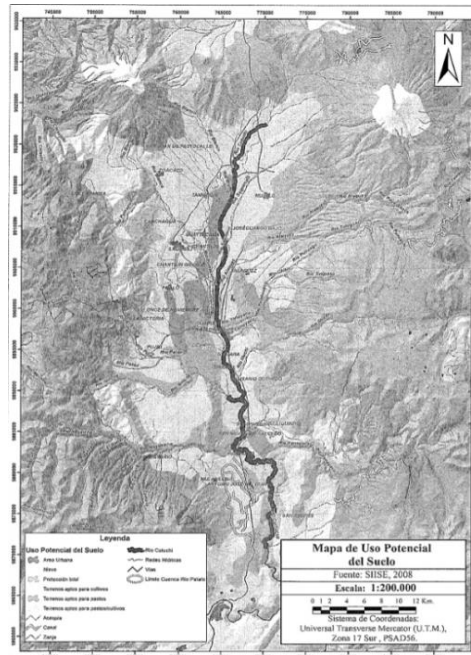


Figura 2. Río Cutuchi, provincia de Cotopaxi

Fuente: Recuperado de:

<https://es.slideshare.net/fernandocacerescortez/informe-descontaminacion-cuenca-pastaza>

Elaborado por: Senagua. 2010.

1.2.2 Río Pita.

Se origina en los flancos orientales del Cotopaxi y que se dirige hacia el norte, en donde luego se convierte en el río Guayllabamba para dirigirse al Océano Pacífico. Cabe destacar que este río provee de agua potable para algunos sectores de la ciudad de Quito (Jácome, 2009). Las figuras 1 y 3 muestran la ubicación del río Pita.

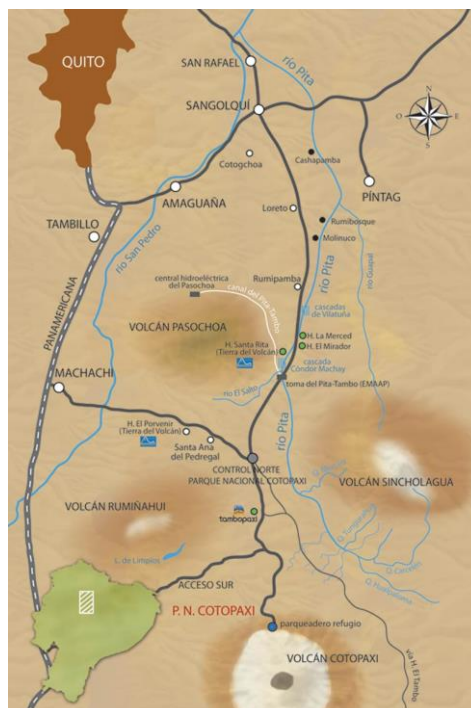


Figura 3. Rio Pita, provincia de Pichincha

Fuente: Recuperado de: http://www.terraecuador.net/revista_58/58_pita.html

Elaborado por: Freile, J. 2009.

1.3 Agua

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera y, también uno de las más importantes sustancias del medio natural, puesto que es imprescindible para el sustento de la vida en nuestro planeta.

El agua es una de las sustancias necesarias para el sostenimiento de la vida, y desde hace tiempo se sabe que la contaminación de ésta es la fuente de muchas enfermedades humanas. No fue sino hasta unos 150 años que se comprobó definitivamente que la transmisión de algunas enfermedades es a través del agua.....las fuentes de agua (superficiales y subterráneas) se han venido contaminando cada vez más debido al aumento de la actividad industrial y agrícola (Sawyer *et al.*, 2001).

1.3.1 Agua Cruda.

El término agua cruda se refiere al agua que se encuentra en el ambiente (lluvia, superficial, subterránea, océanos, etc.), que no ha recibido ningún tratamiento ni modificación en su estado natural.

Entendiendo por fuente el recurso hídrico del cual una comunidad se abastece de agua, se puede afirmar que la calidad del agua que se encuentra en forma natural depende de la posición geográfica, origen (mar, subterránea, superficial) y hábitos de los pobladores. Las

fuentes principales de abastecimiento de agua en nuestro medio son las aguas superficiales y las aguas subterráneas.

Fenómenos naturales como la erosión arrastran sedimentos que hacen variar la calidad del agua de los ríos, quebradas, etc. Tal vez la causa más importante en la variación de la calidad del agua original de una fuente superficial es la actividad humana, actividades como la industria, el uso extensivo de pesticidas y abonos en la agricultura, la explotación minera, la descarga de basuras y el vertimiento de los desechos domésticos son los causantes del deterioro en que se encuentran actualmente nuestros ríos, lagos y quebradas (Sierra, 2011).

1.3.2 Agua Superficial.

Exceptuando el agua marina, se pueden distinguir tres tipos de agua: el agua de escorrentía, la retenida en reservorios naturales o artificiales y el agua de estuarios.

Estas aguas se originan a partir del agua de precipitación atmosférica, de afloraciones de agua subterránea o bien de la fusión de masas de hielo. En el caso de los estuarios, el origen se debe al encuentro entre las aguas fluviales y las marinas. A continuación se describen las características y composición de estos tipos de agua.

La composición química del agua de un río es muy variable, siendo el resultado de la interacción entre el agua de precipitación, el suelo y las rocas, a lo cual hay que añadir los aportes antropogénicos. La mineralización del agua depende del curso del río que se considere. Así, en la parte alta, cerca de su origen, el agua del río está poco mineralizada, pues recibe mayoritariamente, los aportes de la precipitación atmosférica y de la fusión de los hielos de alta montaña.

Por el contrario, en los cursos más bajos, el agua contiene una mayor concentración de especies químicas, fruto de procesos de erosión y de disolución que tienen lugar a lo largo del recorrido de las aguas por el lecho. También, el agua de río puede recibir aportes de aguas subterráneas y aportes antropogénicos, lo cual aumenta aún más su mineralización.

Por otra parte, cabe mencionar que la composición química del agua de un río puede variar estacionalmente. Así, por ejemplo durante el otoño y el invierno, se produce, habitualmente, un aumento en la concentración de compuestos orgánicos como resultado de la degradación de la biomasa acumulada en el suelo y del arrastre de material húmico. En verano la disminución de las lluvias comporta una reducción del caudal del río y, en consecuencia, un aumento de la concentración de las especies disueltas (Domenech, 1995).

Según Sierra (2011). “Las aguas superficiales están constituidas por quebradas, ríos, lagos, embalses, etc. Según su origen, los ríos que nacen cerca de zonas mineras son generalmente aguas ácidas y los ríos montañosos tienen agua con temperaturas más bajas que los que recorren los valles, etc.”

1.4 Calidad del Agua

La calidad de un ambiente acuático se puede definir como: *i)* Una lista de concentraciones, especificaciones y aspectos físicos de sustancias orgánicas e inorgánicas, y *ii)* la composición y el estado de la biota acuática presente en el cuerpo de agua. La calidad presenta variaciones espaciales y temporales debido a factores externos e internos al cuerpo de agua.

La contaminación de un ambiente acuático significa la introducción por el hombre directa o indirectamente de sustancias o energía lo cual resulta en problemas como: daños en los organismos vivos, efectos sobre la salud de las humanos, impedimento de actividades acuáticas como natación, buceo, canotaje, pesca, etc., e interferencia sobre actividades económicas como el riego, el abastecimiento de agua para la industria, etc. La descripción de la calidad del agua puede realizarse básicamente de dos formas:

- i) Midiendo variables físicas (turbiedad, sólidos totales, etc.), químicas (pH, acidez, etc.) o biológicas (bioensayos)
- ii) Utilizando un índice de calidad del agua (Sierra, 2011).

1.5 Toma de muestras

La toma de una muestra de agua es una operación delicada que requiere un gran cuidado, pues condiciona los resultados analíticos y la interpretación que se le dará. La muestra debe ser homogénea, representativa y obtenida sin modificar las características fisicoquímicas del agua (Rodier, et al. 2011).

El objetivo de la toma de muestras es la obtención de una porción de material cuyo volumen sea lo suficientemente pequeño como para que pueda ser transportado con facilidad y manipulado en el laboratorio sin que por ello deje de representar con exactitud al material de donde procede (APHA, 2012).

Este objetivo implica que la proporción o concentración relativa de todos los componentes serán las mismas en las muestras que en el material de donde proceden, y que dichas muestras serán manejadas de tal forma que no se produzcan alteraciones significativas en su composición antes de que se hagan los ensayos correspondientes.

1.6 Parámetros fisicoquímicos

1.6.1 Plomo y sus efectos adversos.

El plomo (Pb) es un metal de color blanco azulado o gris, de alta densidad ($11,35\text{g/cm}^3$), por lo que es considerado un metal pesado. En estado puro es poco dúctil, maleable y blando. En ambientes húmedos se recubre de una capa de óxido. Su número atómico es 207,2. Conocido ya por civilizaciones antiguas.

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, en mayor cantidad en los estratos profundos y, en menor proporción, en la superficie; los mantos acuíferos no contaminados tienen pequeñas cantidades. Su presencia en los seres vivos se debe a que las plantas absorben el metal a través de la raíz, a su vez, las especies animales lo hacen al alimentarse de aquellas (Albert, 1997).

Este metal es un constituyente natural del suelo y del polvo. Sus concentraciones en un suelo no contaminado son de 50mg/kg ; por otro lado, las aguas naturales contienen apenas trazas de plomo. La mayor fuente de plomo en el agua de bebida son las tuberías y las uniones de plomo, sin embargo el uso de estas tuberías ha ido reduciéndose paulatinamente.

En si este metal no representa un problema ambiental, éste comienza cuando el plomo se disuelve y pasa a su forma iónica. El plomo puede disolverse en el agua si ésta es ácida, o particularmente suave, es decir con poca presencia de carbonatos de calcio y magnesio.

El plomo es un elemento tóxico no esencial, tiene la capacidad de bioacumularse; afecta prácticamente a todos los órganos y/o sistemas del organismo, tanto humano como animal. Los sistemas más vulnerables a su toxicidad son el nervioso, el hematopoyético y cardiovascular. Sus efectos interfieren con la funcionalidad de membranas celulares y enzimas (Albert, 1997).

La OMS (2017). Se refirió al plomo... “El plomo es una sustancia tóxica que se va acumulando en el organismo afectando a diversos sistemas del organismo, con efectos especialmente dañinos en los niños de corta edad. Se distribuye por el organismo hasta alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos y se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo.”

El plomo en niveles sanguíneos altos produce lesiones cardíacas, aumento de la presión arterial, produce además nefropatías (lesiones en riñones).

Según Valenzuela (1999). “La toxicidad del plomo es conocida desde la más remota antigüedad.....la intoxicación por plomo origina vómitos, anorexia, trastornos nerviosos y malformaciones renales” (p 580).

1.6.2 Cadmio y sus efectos adversos.

El cadmio (Cd) es un metal de color gris plata con un ligero matiz azulado, de número atómico 48, su densidad es 8,65 g/cm³, de aspecto sólido a 20°C. Descubierta por Friedrich Stromeyer en 1817 en Alemania.

El cadmio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre en una concentración promedio de 0,1 mg/kg; en las rocas sedimentarias las concentraciones son más elevadas.

Debido a su similitud con el metal zinc, las plantas absorben el cadmio del agua de riego, por lo que el uso de fertilizantes a base de fosfatos que contienen cadmio como contaminante natural, o su presencia en el lecho de ríos y mares contaminados por las descargas industriales aumentan los niveles del elemento en los suelos.

La actividad volcánica es la mayor fuente natural de liberación de cadmio a la atmosfera. Se ha calculado que el incremento total anual debido a esta fuente es de entre 100 y 500 toneladas. El vulcanismo subterráneo también libera cadmio al ambiente, pero aún no se ha cuantificado el efecto de este proceso (Albert, 1997).

El catión cadmio-II presenta con el zinc-II y el calcio-II analogías de tipo químico, pero no biológico, lo que se le puede atribuir su toxicidad. Puede desplazar al ion Zn y sustituir a los iones Ca(II), constituyente del sistema óseo.

Según Valenzuela (1999), los mecanismos de toxicidad (que podrían ser varios) no se conocen con exactitud, pero probablemente puedan estar asociados a que el cadmio es inhibidor de muchos procesos celulares y afecta al metabolismo de elementos esenciales como Zn, Ca, Cu, Fe y Se.

El cadmio-II puede entrar en los organismos por vía respiratoria y oral; la ingestión de agua y alimentos que contengan el metal representaría del 5 al 10% del total del cadmio absorbido en el organismo (Albert, 1997).

Este metal se fija principalmente en el riñón, desde donde manifiesta su acción tóxica y carcinogénica. Si se ingieren alimentos o agua con altas concentraciones de cadmio, se experimentaría irritaciones estomacales, náusea, vómito y diarrea, dolor abdominal y muscular, así como salivación.

La OMS (2017). Se refirió al cadmio... “El cadmio puede recorrer grandes distancias desde la fuente de emisión a través del aire. Se acumula rápidamente en muchos organismos, principalmente moluscos y crustáceos. También se pueden encontrar concentraciones, aunque más bajas, en vegetales, cereales y tubérculos ricos en almidón.”

La intoxicación puede llegar a provocar neumonitis química aguda y edema pulmonar, severas alteraciones renales y hepáticas, anorexia, disnea.

La ATSDR de los Estados Unidos ha determinado que este metal, y algunos de sus compuestos son carcinogénicos (Albert, 1997).

1.6.3 Cobre.

Elemento metálico de color rojo pardo, su símbolo Cu, su número atómico 29, sólido a 20°C. Posee una densidad de 8,96 g/cm³, considerado comparativamente pesado. Descubierta y conocido desde la antigüedad remota.

Es un elemento esencial (para todas las especies), el cobre es el tercero más abundante (tras el hierro y el zinc) en el cuerpo humano.

A pesar de ser esencial, su contenido en el cuerpo no es elevado (en la masa muscular de un individuo sano no sobrepasa las 10 ppm) pero su deficiencia excesiva origina un cuadro de perturbaciones que se conocen como enfermedad de Menkes, la cual produce degeneración progresiva del cerebro y lesiones óseas, hipotermia y deterioro de las fibras elásticas y de las paredes de las arterias. En otro lugar, la acumulación excesiva de cobre origina una serie de disfunciones que se incluyen bajo la denominación genérica de enfermedad de Wilson (Valenzuela, 1999).

1.6.4 Zinc.

El zinc es un metal de coloración blanca plateada, su símbolo químico es Zn y su número atómico es 30, se presenta en estado sólido a 20°C. Su densidad es 7,14 g/cm³. Fue conocido en China e India antes del año 1500.

El zinc es además, un elemento esencial para el desarrollo de cualquier forma de vida. Esto es debido al hecho de que este elemento resulta indispensable para la estabilidad y/o para la manifestación del comportamiento catalítico de muchas enzimas, las cuales contienen complejos en los que el zinc coordina proteínas como ligandos.

En la actualidad el zinc es el elemento del que se conocen mayor número de metaloenzimas, las cuales intervienen en procesos tan diferentes como la formación, estabilización y/o degradación de proteínas, ácidos nucleicos y biomoléculas, así como en procesos de control, regulación y transferencia de información genética. La deficiencia de este metal en el organismo es causa de anomalías asociadas al metabolismo del Zn(II) (Valenzuela, 1999).

1.6.5 Potencial de hidrogeno (pH).

El pH es un término de uso general para expresar la magnitud de acidez o alcalinidad. Es una forma de expresar la concentración de los iones hidrogeno o, más exactamente. La actividad del ion hidrogeno. Es importante en casi todos los aspectos de la práctica en la ingeniería ambiental (Sawyer, et al. 2001).

El pH es el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrogeno o hidronio en moles por litro $[H^+]$ (Santillán, 2003).

La acidez de una solución acuosa a menudo se expresa en términos de pH. En sentido estricto el pH se define como sigue:

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}} = -\log a_{H^+} \quad (1.1)$$

o

$$pH = -\log [H^+] \quad (1.2)$$

donde la escala de acidez en agua está dividida de 0 a 14 (Tabla 1) (Sawyer, et al. 2001).

Para la medición del pH se utiliza el potenciómetro o también llamado pH metro, figura 4.

Tabla 1. Escala de pH

<i>Muy básico</i>			<i>Neutro</i>				<i>Muy ácido</i>						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Fuente. Santillán, Jose Luis. 2003



Figura 4. Potenciómetro para mediciones de pH
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

1.6.6 Conductividad eléctrica.

La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas así como de la temperatura de la medición (APHA, 2012).

Según Rodier, et al. (2011) la conductividad eléctrica de un agua es la conductancia de una columna de agua comprendida entre dos electrodos metálicos de 1cm^2 de superficie separados uno del otro 1cm. Es la inversa de la resistividad eléctrica.

La medición física practicada suele ser de resistencia, medida en ohmios o megaohmios. Sin embargo la conductividad generalmente es expresada en micromhos por centímetro ($\mu\text{mhos/cm}$). En el SIU³ el recíproco del ohmio es el siemens (S) y la conductividad queda expresada en milisiemens por metro (mS/cm), o $\mu\text{S/cm}$.

³ Sistema Internacional de Unidades



Figura 5. Conductivímetro
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

El equipo usado para la medición de la conductividad eléctrica es el conductivímetro, figura 5.

Existen equipos que tienen la capacidad para analizar en campo algunos parámetros simultáneamente como pH, temperatura, conductividad, como el que se muestra en la figura 16. Algunos equipos incluso pueden medir oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos y turbidez en campo.

1.6.7 Temperatura.

La temperatura puede definirse como la propiedad de un cuerpo que determina el flujo de calor. Dos cuerpos están a la misma temperatura si no hay transferencia de calor cuando están juntos. La temperatura es un concepto fundamental, una dimensión intrínseca que no puede definirse en función de las dimensiones de masa, longitud y tiempo. Aunque la medida normal de temperatura se efectúa con un termómetro de gas, se puede utilizar un termómetro de líquido normal de laboratorio (Schaum, 2014). O también termómetros digitales, como se indica en la figura 6.



Figura 6. Termómetros usados en el laboratorio
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La temperatura del agua en el medio natural posible puede encontrarse entre cero y el punto de ebullición, aunque normalmente suele estar comprendida entre cero y 30°C. El valor de la temperatura depende de muchos factores, como por ejemplo el clima, la temperatura del aire, la altitud, la estación del año, el flujo, la profundidad, descargas al medio, etc...

Se pueden producir numerosas reacciones fisicoquímicas en el seno de una muestra destinada al análisis que modifiquen sensiblemente las concentraciones de ciertos elementos, los principales factores de variación están asociados a las variaciones de temperatura y de presión, que influyen en particular en la solubilidad de los gases disueltos en el agua (Rodier, et al. 2011).

1.7 Espectroscopia

La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata con las interacciones de varios tipos de radiación con la materia (Skoog, Holler y Crouch, 2008).

Según Harris (2007). "La espectroscopia es el conjunto de técnicas que utilizan la luz para medir concentraciones químicas."

1.7.1 Proceso de absorción.

Cuando una molécula absorbe un fotón aumenta la energía de la molécula. Se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, disminuye la energía de la molécula. El estado de mínima energía de una molécula se llama estado fundamental (Harris, 2007).

Una sustancia absorbe luz solo cuando la energía de dicha luz corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio en la molécula química, es decir, se absorberá luz de energía y longitud de onda determinada, y no de otras longitudes de onda.

En métodos espectrofotométricos es de utilidad conocer que longitudes de onda de la energía radiante se absorben con mayor fuerza. Al graficar la *absorbancia* (o transmitancia) en función de la longitud de onda, se obtiene un *espectro de absorción*.

Cuando una muestra absorbe luz, la *irradiancia* P del haz de luz disminuye, esta es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. La luz pasa por un monocromador (prisma o filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz monocromada con una *irradiancia* P_0 incide en una muestra de longitud b . La *irradiancia* que emerge por el lado opuesto de la muestra es P . Como la muestra puede haber absorbido algo de luz, entonces $P \leq P_0$ (Harris, 2007).

La *transmitancia* es la fracción de luz que pasa a través de la muestra $T = P/P_0$ (1.3). Esta T puede estar entre 0 y 1. Su porcentaje sería $100T$ y puede estar entre 0 a 100%. La *absorbancia* se define como $A = \log(P_0/P) = -\log T$ (1.4).

La absorbancia A es importante ya que es directamente proporcional a la concentración c , de la especie que absorbe luz en la muestra. Estas magnitudes están relacionadas mediante la *Ley de Lambert-Beer*: $A = \epsilon bc$, donde b es el camino óptico (cm), c es la concentración (mol/L) y ϵ se llama *absortividad molar* ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$), que es la característica de una sustancia que no dice cuanta luz absorbe a una longitud de onda determinada. Por la tanto A es adimensional (Sawyer, et al. 2001).

En la espectroscopia de AA es necesario llevar a la muestra a un estado de vapor atómico. Este proceso, conocido como atomización, consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizá algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras que se van a analizar por espectroscopia de AA se utilizan principalmente la atomización a la flama y la atomización en horno (Skoog, West, Holler, Crouch; 2001).

1.7.2 Espectroscopia de absorción atómica de llama.

En la espectroscopia de absorción atómica de llama la muestra es aspirada en una llama y atomizada. Aquí se dirige un rayo luminoso a través de una llama a un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama.

Como cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica se utiliza como fuente luminosa una lámpara compuesta de dicho elemento (APHA, 2012).

En espectrometría de absorción atómica de llama (figura 7), una muestra es aspirada, nebulizada y atomizada en una flama. Un haz de luz de la lámpara de cátodo hueco (figura 8) pasa directamente a través de la llama hacia un monocromador y llega a un detector que mide la cantidad de luz absorbida por la atomización del elemento. La cantidad de energía absorbida a la longitud de onda característica, es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Ley de Lambert-Beer).

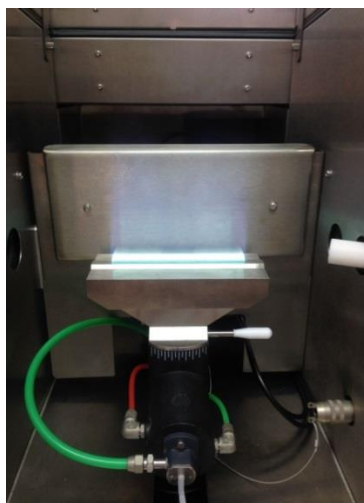


Figura 7. Espectroscopia de absorción atómica con llama
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017



Figura 8. Lámpara de cátodo hueco (HCL⁴)
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

1.7.3 Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito.

La espectroscopia de absorción atómica electrotrémica permite la valoración de la mayoría de elementos metálicos con sensibilidades de $\mu\text{g/L} \sim (\text{ppb})$. El aumento de sensibilidad tiene su origen en el incremento del tiempo de permanencia de los átomos en estado basal en el

⁴ Hollow cathode lamp

trayecto óptico. Se basa en el mismo principio que la atomización directa a la llama, con la diferencia de que en este caso se emplea un atomizador calentado eléctricamente (figura 9). Se introduce un volumen pequeño (1-20 μ L) de muestra en un tubo de grafito (figura 10), la muestra se somete a calentamiento en diferentes etapas. Primero una corriente de baja intensidad calienta el tubo para secar la muestra (60-120 $^{\circ}$ C); luego se calcina, se destruye la materia orgánica y se volatilizan los componentes de la matriz a una temperatura intermedia (120-700 $^{\circ}$), por último una corriente de elevada intensidad calienta el tubo (1800-3000 $^{\circ}$ C) para atomizar el elemento y determinar su concentración en una atmósfera inerte, el vapor atómico elemental resultante absorbe la radiación monocromática de la fuente de luz (lámpara de cátodo hueco) y un detector fotoeléctrico mide la intensidad de la radiación transmitida, la cual es inversamente proporcional a la cantidad de átomos elementales en el trayecto óptico en un intervalo limitado. Se suele incluir otras etapas auxiliares de secado, carbonización y limpieza del tubo entre muestras (Harris, 2007).

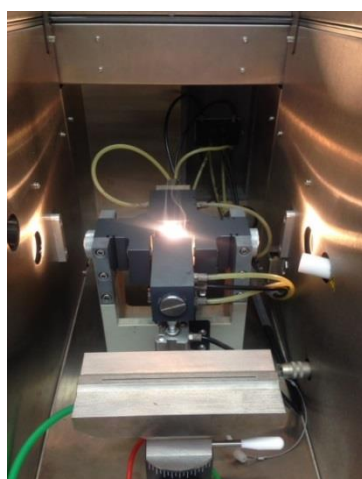


Figura 9. Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

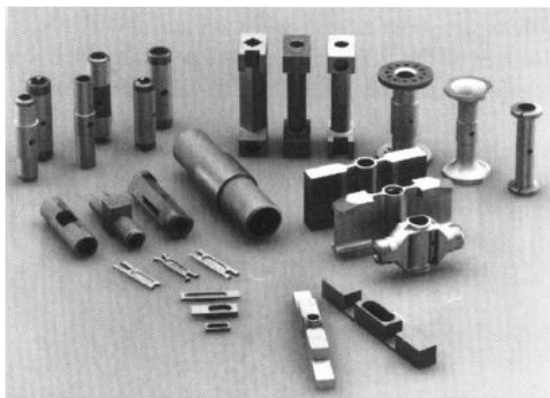


Figura 10. Tubos de grafito - absorción atómica electrotérmica.
Fuente: Welz & Sperling, 1999
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

1.8 Legislación Ambiental en el Ecuador

En el Ecuador los instrumentos para llevar a cabo la política de medio ambiente, están basados en leyes, normas, acuerdos ministeriales, reglamentos y ordenanzas municipales.

El Ministerio del Ambiente es el organismo del Estado ecuatoriano encargado de diseñar las políticas ambientales y coordinar las estrategias, proyectos y programas para el cuidado de los ecosistemas y el aprovechamiento sostenible de los recursos naturales. Propone y define por lo tanto normas para conseguir la calidad ambiental adecuada, con un desarrollo basado en la conservación y el uso apropiado de la biodiversidad y de los recursos con los que cuenta nuestro país, entre ellos el recurso agua, objeto de estudio del presente trabajo (Bustos, 2010).

En cuanto a la Legislación y Normativa Ambiental, el Ministerios del Ambiente se apoya en normas y leyes para desempeñar eficazmente la gestión ambiental, las cuales buscan la conservación y protección de los ecosistemas y uso sostenible de los recursos naturales del país.

Por otro lado, la Constitución de la República del Ecuador promulgada en el R.O. 4449 del 20 de octubre de 2008, en el Título VI sobre el régimen de Desarrollo, Capítulo I, en el Art, 276, literal 4 reza: *“El régimen de desarrollo lo tendrá los siguientes objetivos: Recuperar y conservar la naturaleza y mantener un ambiente sano y sustentable que garantice a las personas y colectividades el acceso equitativo, permanente y de calidad al agua, aire y suelo, y a los beneficios de los recursos del subsuelo y del patrimonio natural”*.

La constitución se refiere a los “derechos del Buen Vivir”. Entre aquellos derechos que conforman el “buen vivir”, el artículo 12 se refiere al Agua en el siguiente sentido: “El agua es un derecho humano irrenunciable, y constituye patrimonio nacional estratégico de uso público, inalienable, imprescriptible, inembargable y esencial para la vida” (Larrea & Cortez, 2008).

El 31 de marzo de 2003 en la Edición Especial No. 2 del Registro Oficial por Decreto Presidencial No. 3516 se publica el “Texto Unificado de la Legislación Ambiental Secundaria” (TULSMA) del Ministerio del Ambiente que consta de nueve libros, entre los cuales se muestran requisitos de manejo y límites máximos permisibles para distintas actividades que involucran a los recursos aire agua y suelo (Bustos, 2010).

Las normativas a las que se hacen referencia en este estudio son:

- a) Tabla 1 del Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Acuerdo Ministerial No. 097-A, 2015. “Criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano”.

- b) Tabla 2 del Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (TULSMA), Acuerdo Ministerial No. 097-A, 2015. “Criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y estuarios”.
- c) NTE INEN 1108. Norma Técnica Ecuatoriana. Agua Potable. Requisitos. Quinta revisión. 2014

Además, se hacen contrastes con normativas extranjeras como:

- d) Norma EPA 816-F-09-004. National Primary Drinking Water Regulations. United States.
- e) Norma EUR-Lex para calidad de aguas de consumo de la Unión Europea.

1.9 Principios estadísticos

1.9.1 La media y la desviación estándar.

Para revelar la presencia de errores aleatorios en muchos experimentos químicos resulta necesario habitualmente realizar medidas repetidas. El valor promedio conocido como *media* es la suma de todas las medidas dividida por el número de medidas:

La media, \bar{x} , de n medidas viene dada por $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ (1.5)

Una medida que utiliza todos los valores para determinar la variabilidad, es la *desviación estándar*, s , que se define como sigue:

La desviación estándar, s , de n medidas según Miller & Miller (2002), viene dada por

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)} \quad (1.6)$$

Según la opinión de Gorgas, Cardiel y Zamorano (2011) “sin lugar a dudas la medida más usada para estimar la dispersión de los datos es la *desviación típica*. Ésta es especialmente aconsejable cuando se usa la media aritmética como medida de tendencia central. Al igual que la desviación media, está basada en un valor promedio de las desviaciones respecto a la media. En este caso, en vez de tomar valores absolutos de las desviaciones, para evitar así que se compensen desviaciones positivas y negativas, se usan los cuadrados de las desviaciones.” (p.31)

Esto hace además que los datos con desviaciones grandes influyan mucho en el resultado final. Se define entonces la *varianza* de una muestra con datos repetidos como

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2 n_i}{N-1} \quad (1.7)$$

Evidentemente la varianza no tiene las mismas unidades que los datos de la muestra. Para conseguir las mismas unidades se define la desviación típica (algunas veces llamada *desviación estándar*) como la raíz cuadrada de la varianza (Gorgas *et al.*, 2011).

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x})^2 n_i}{N-1}} \quad (1.8)$$

En el caso de que los datos no se repitan, estas definiciones se simplifican a

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.9)$$

El *coeficiente de variación* (CV) es otra medida de la variabilidad extensamente utilizada, también conocido como la *desviación estándar relativa*, que viene definido por $100s/\bar{x}$.

1.9.2 El análisis de la varianza.

En el trabajo analítico se suelen presentar a menudo comparaciones en las que intervienen más de dos medias. Por lo general existen dos posibles fuentes de variación, la primera, que siempre está presente, se debe al error aleatorio en la medida, este tipo de error provoca el que se obtenga un resultado diferente, cada vez que se repite una medida bajo las mismas condiciones. La segunda fuente de variación posible se debe a lo que se conoce como factor controlado o de efecto fijo. (Miller & Miller, 2002, p.58)

El *análisis de varianza* (llamado ANOVA) es una técnica estadística muy potente que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación.

Se denomina modelo factorial con un factor o ANOVA con un factor al modelo (lineal) en el que la variable analizada la hacemos depender de un solo factor de tal manera que las causas de su variabilidad son englobadas en una componente aleatoria que se denomina error experimental: $X = \text{factor} \pm \text{error}$.

Un resultado significativo en un ANOVA de un factor se puede alcanzar por varias razones diferentes, por ejemplo, que una media pueda diferir entre sí, que las medias puedan estar en dos grupos distintos, etc. Una forma sencilla para explicar un resultado significativo es colocar las medias en orden creciente y comparar la diferencia entre los valores adyacentes con una cantidad llamada la *diferencia mínima significativa*, que viene dada por:

$$s \sqrt{\left(\frac{2}{n}\right)} \times t_{h(n-1)} \quad (1.10)$$

donde s es la estimación dentro de muestras de σ_0 y $h(n-1)$ es el número de grados de libertad de esta estimación.

Se puede pensar en los *grados de libertad* como el número de elementos estadísticamente independientes en las sumas de cuadrados. El valor de los grados de libertad representa el número de piezas de información independientes en las sumas de cuadrados. La suma de cuadrados de todas las observaciones $\sum y_{ij}^2$, tiene N elementos estadísticamente independientes y, por lo tanto, N grados de libertad (Kuehl, 2001, p.53).

1.9.3 La prueba de Fisher F .

Como manifiestan Miller & Miller (2002): “Si quisiéramos contrastar si dos desviaciones estándar difieren significativamente sería adecuado un contraste de dos colas” (p.53)

El contraste F considera la razón de las dos varianzas muestrales, en otras palabras, la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar, s_1^2/s_2^2 .

Para probar si es significativa la diferencia entre dos varianzas muestrales, se calcula el estadístico F :

$$F = s_1^2/s_2^2 \quad (1.11)$$

donde 1 y 2 se disponen en la ecuación de modo que F sea siempre ≥ 1 .

El número de grados de libertad del numerador y denominador son $n_1 - 1$ y $n_1 - 2$, respectivamente.

Si el valor calculado de F supera un cierto valor crítico (obtenido en las tablas) entonces se rechaza la hipótesis nula. Este valor crítico de F depende del tamaño de las muestras, del nivel de significación y del tipo de contraste realizado (Miller & Miller, 2002, p.53).

1.9.4 El estadístico t .

Sirve para comparar una media experimental con un valor conocido, al hacer un contraste de significación se prueba la veracidad de una hipótesis denominada *hipótesis nula* (H_0). El término nulo se usa para indicar que no hay diferencia entre el valor observado y el conocido que al atribuirse a la variación aleatoria.

La teoría estadística se puede emplear para calcular la probabilidad de que ña diferencia observada entre la media muestral, \bar{x} , y el verdadero valor, μ , se deba solamente a errores aleatorios. Cuanto más pequeña sea la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar, menos probable será que la hipótesis nula sea verdadera.

Para decidir si la diferencia entre es significativa, es decir para contrastar H_0 : la media de la población = μ , se calcula el estadístico t :

$$t = (\bar{x} - \mu)\sqrt{n}/s \quad (1.12)$$

donde \bar{x} es la media muestral, s es la desviación estándar muestral y n es el tamaño muestral.

Si el valor absoluto de t es mayor que un cierto valor crítico (tabulado) entonces se rechaza la hipótesis nula (Miller & Miller, 2002).

1.9.5 El arreglo combinatorio o bloques al azar.

Según enfatiza Kuehl (2001) “La bloquización es un medio para reducir y controlar la varianza del error experimental con el fin de lograr una mayor precisión. El objetivo es tener comparaciones precisas entre los tratamientos de los estudios de investigación” (p.263)

El uso de bloques estratifica las unidades experimentales en grupos homogéneos, o unidades parecidas. Una buena elección de los criterios de bloquización disminuye la variación entre las unidades dentro de los bloques en comparación con las unidades de diferentes bloques.

El diseño de bloques completos aleatorizados es el más sencillo de este tipo de diseños utilizados para controlar y reducir el error experimental, en él las unidades experimentales quedan estratificadas en bloques de unidades homogéneas, cada tratamiento se asigna al azar a un número igual (por lo general uno) de unidades experimentales en cada bloque y es posible hacer comparaciones más precisas entre los tratamientos dentro del conjunto homogéneo de unidades experimentales en un bloque (Kuehl, 2001).

CAPITULO II
MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este estudio se procedió a establecer la línea base a partir de los datos bibliográficos. Con esta información se determinaron los puntos de monitoreo para la toma de muestras de agua cruda en los dos ríos que tienen su origen en el volcán Cotopaxi; los datos que se consideraron tomar in situ son: pH, conductividad y temperatura; todas las muestras fueron tomadas y etiquetadas adecuadamente para transportarlas al laboratorio según las normas NTE INEN 2169, NTE INEN 2176, NTE INEN 2226 para realizar los análisis de plomo, cadmio, zinc y cobre.

La toma de muestras se realizó en dos épocas del año, el 11 de febrero de 2017 (invierno); y el 24 de junio de 2017 (verano) específicamente; con el fin de determinar si existen diferencias significativas en las concentraciones analizadas de metales entre las dos épocas. La figura 11 muestra un esquema de la metodología.

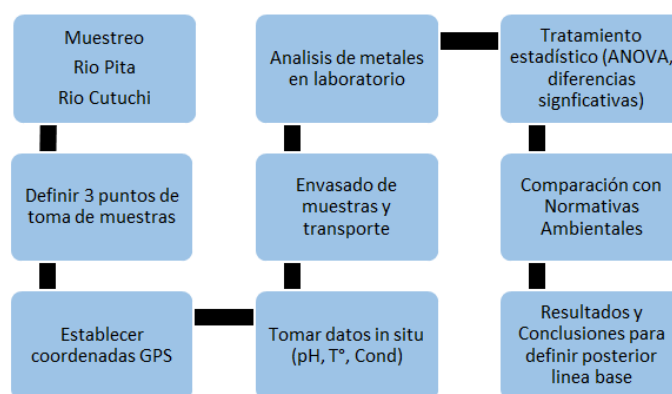


Figura 11. Diagrama de la metodología del proyecto
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.1 Puntos de monitoreo

La investigación se llevó a cabo en las cuencas hidrológicas de los ríos Pita y Cutuchi, situadas en las faldas del volcán Cotopaxi.

Para fijar los puntos en cada uno de los ríos se tomó como criterio para el primer punto de muestreo la cercanía al origen del río, aproximadamente a unos 5km del nacimiento del río Pita (figura 12), y a unos 8-9km del nacimiento del río Cutuchi (figuras 13 y 14).

Una vez establecido el primer punto, se estableció en función de la información recabada que los siguientes puntos deben estar a 500m aguas abajo uno del otro, cubriendo una longitud de aproximadamente 1 km.

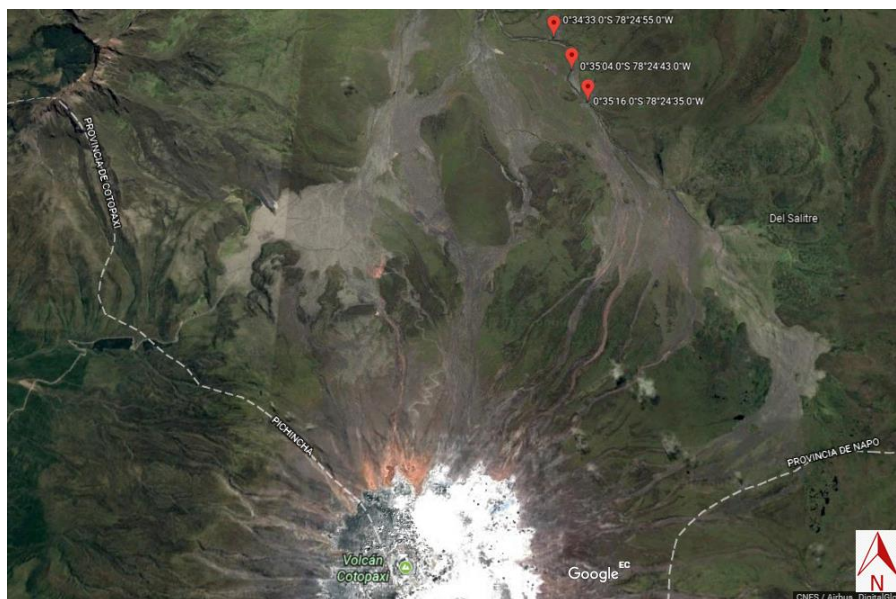


Figura 12. Puntos de monitoreo. Río Pita
 Fuente: <https://www.google.com/intl/es/earth/>
 Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017



Figura 13. Ubicación de puntos en río Cutuchi con respecto al volcán Cotopaxi
 Fuente: <https://www.google.com/intl/es/earth/>
 Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017



Figura 14. Puntos de monitoreo. Río Cutuchi
Fuente: <https://www.google.com/intl/es/earth/>
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Todos los puntos fueron georreferenciados en coordenadas geográficas como se indica en la tabla 2, mediante un dispositivo GPS de marca *GARMIN* modelo *etrex 10* (figura 15).



Figura 15. Dispositivo GPS
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 2. Ubicación de los puntos de monitoreo

Río	Punto de monitoreo	Coordenadas geográficas	Altura (m)	Descripción
PITA	PI1	0°35'16"S 78°24'35"W	3695	A 1000m aguas arriba de puente de piedra carrozable
	PI2	0°35'4"S 78°24'43"W	3680	A 500m aguas arriba de puente de piedra carrozable
	PI3	0°34'33"S 78°24'55"W	3672	Junto a puente de piedra carrozable
CUTUCHI	CU1	0°41'33"S 78°34'10"W	3169	A 200m aguas arriba del puente en la carretera que conduce a la entrada sur del PNC ⁵
	CU2	0°41'43"S 78°34'12"W	3152	A 500m al suroccidente de mina de material pétreo
	CU3	0°41'55"S 78°34'14"W	3146	A 1000m al suroccidente de mina de material pétreo

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.2 Toma de muestras y transporte

La toma de muestras en los ríos se realizó con la ayuda de un vehículo 4x4; para el río Pita se ingresó por la entrada norte del Parque Nacional Cotopaxi, en dirección hacia el río en mención, se caminó por la orilla del cauce desde el último puente carrozable accesible, aproximadamente unos 1200m aguas arriba para fijar el primer punto.

La toma de muestras en el río Cutuchi se realizó a un lado de la vía asfaltada que conduce al ingreso sur del PNC, aproximadamente a unos 3km antes de la puerta de ingreso al parque existe un puente, desde este lugar se caminó por la orilla del cauce aguas arriba, aproximadamente a unos 400m se fijó el primer punto de monitoreo.

Se tomó por cada punto de monitoreo alrededor de 1L de muestra por triplicado⁶ en frascos ámbar de vidrio, se acidificaron cada uno de los frascos en campo con 3ml de HNO₃ 1:1 (100ml ácido nítrico concentrado + 100ml de agua destilada tipo I) con el fin de preservarlos hasta su llegada al laboratorio, los frascos fueron transportados en contenedores térmicos preservados con hielo para mantener las muestras a temperaturas entre 3 a 7°C.

Se recopilaron datos *in-situ* en cada uno de los puntos de monitoreo, para lo cual se utilizó un equipo de medición multiparámetro marca HACH modelo HQ40d (figura 16), el cual cuenta

⁵ Parque Nacional Cotopaxi

⁶ 3 frascos de 1L de muestra por cada punto de monitoreo

con sondas para medir pH, conductividad y temperatura respectivamente. Estos datos se muestran en las tablas 23 y 24 del apartado Anexos.



Figura 16. Medidor Multiparámetro
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.3 Metodología de análisis

Una vez en el laboratorio, las muestras fueron sometidas a digestión ácida en un microondas marca *Anton Paar* modelo *multiwave Go* (Figura 17).

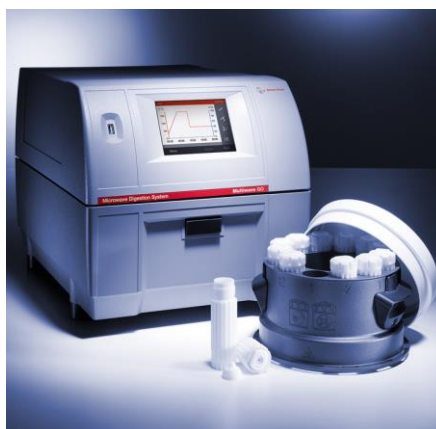


Figura 17. Microondas para digestión ácida de muestras
Fuente: Instruction Manual Multiwave GO. Anton Paar.
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Acorde con la normativa EPA 3015A y procedimientos internos del laboratorio LASA, se tomaron 10ml de cada muestra que fueron colocados en los tubos de digestión previamente identificados. Luego se añadieron 6ml de HNO₃ concentrado y 1ml de peróxido de hidrogeno. (Este procedimiento se lo realizó en la campana de extracción).

Los tubos de digestión se cerraron adecuadamente y se adoptó el programa de digestión predeterminado por el laboratorio en el equipo microondas, y en aproximadamente 30min la digestión concluyó.

El programa de digestión en el microondas arrancó a temperatura ambiente, en 10min alcanzó la temperatura máxima de 170°C y se mantuvo por 10min mas, luego enfrió las muestras por otros 10 min. La rampa utilizada se muestra en la figura 18.

La capacidad del microondas es de 12 tubos por corrida, por lo que fue necesario realizar más de una corrida para digerir todas las muestras y blancos.

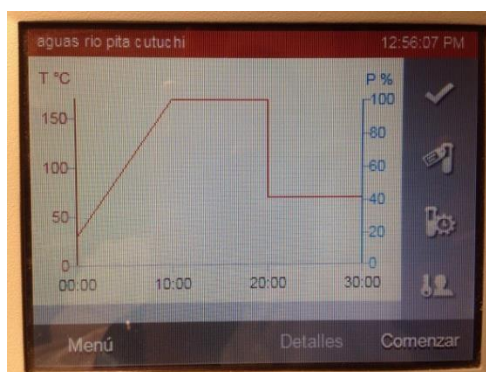


Figura 18. Rampa de digestión de muestras
Fuente: Instruction Manual Multiwave GO. Anton Paar.
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Posteriormente se extrajeron las muestras del equipo microondas y se aforaron con agua destilada tipo I en balones de 50ml. (Se añadió el factor de dilución respectivo en las lecturas del espectrofotómetro).

Luego de esta etapa las muestras estuvieron listas para ser leídas con el espectrofotómetro de absorción atómica dotado con horno de grafito y mechero para llama, marca *PG instruments* modelo *AA500* con automuestreador (figura 19).



Figura 19. Espectrofotómetro de absorción atómica dotado con horno de grafito y llama.
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Para los respectivos análisis de metales se prepararon estándares según las curvas de calibración como se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Curvas de calibración para Pb, Cd, Cu y Zn.

Curvas de Calibración			
(µg/L)		(mg/L)	
Pb	Cd	Cu	Zn
1	0,15	0,05	0,025
4	0,5	0,1	0,1
8	1	0,5	0,2
16	2	1	0,3
		2	

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Para la curva de plomo, se tomaron 125 µL (con micropipeta de 100-1000 µL marca *Brand transferpette*) de una solución stock de 1000 ± 10 mg/L de Pb marca *Inorganic Ventures*, se aforó con ácido nítrico al 1% a un volumen de 250ml para obtener una solución intermedia de 500 µg/L. A partir de ésta solución se tomaron volúmenes de 100, 200, 400 y 800 µL para aforar respectivamente a 50, 25, 25 y 25ml con ácido nítrico al 0,15% y obtener las concentraciones de la curva descrita en la tabla 3.

Para la curva de cadmio, se tomaron 125 µL de una solución stock de 1000 ± 10 mg/L de Cd marca *Inorganic Ventures*, se aforó con ácido nítrico al 1% a un volumen de 500ml para obtener una solución intermedia de 250 µg/L. A partir de ésta solución se tomaron volúmenes de 150, 100, 200 y 400 µL para aforar respectivamente a 250, 50, 50 y 50ml con ácido nítrico al 0,15% y obtener las concentraciones de la curva descrita en la tabla 3.

Para la curva de cobre, se tomaron 500 µL de una solución stock de 1000 ± 10 mg/L de Cu marca *Inorganic Ventures*, se aforó con ácido nítrico al 1% a un volumen de 10ml para obtener una solución intermedia de 50 mg/L. A partir de ésta solución se tomaron volúmenes de 100, 100, 500, 1000 y 1000 µL para aforar respectivamente a 100, 50, 50, 50 y 25ml con ácido nítrico al 0,15% y obtener las concentraciones de la curva descrita en la tabla 3.

Para la curva de zinc, se tomaron 250 µL de una solución stock de 1000 ± 10 mg/L de Zn marca *Inorganic Ventures*, se aforó con ácido nítrico al 1% a un volumen de 10ml para obtener una solución intermedia de 25 mg/L. A partir de ésta solución se tomaron volúmenes de 100, 200, 400y 600 µL para aforar respectivamente a 100, 50, 50 y 50ml con ácido nítrico al 0,15% y obtener las concentraciones de la curva descrita en la tabla 3.

Además, para asegurar la confianza de la metodología y la eliminación segura de interferencias en el análisis; se recurre a la recuperación del analito en muestras fortificadas o dopadas⁷, para esto se añade una concentración conocida de cada metal en una muestra de agua de río tomada en campo y se calcula el porcentaje de recuperación, según la ecuación (2.1); las concentraciones añadidas para cada metal se muestran en la tabla 4.

$$\% \text{ Recuperacion} = \frac{C_f - C}{C_A} * 100 \quad (2.1)$$

Donde, C_f es la concentración medida en la muestra fortificada con el analito o metal respectivo; C es la concentración medida de la misma muestra sin que haya sido añadida analito; y C_A es la concentración de analito que se añade a la muestra.

Tabla 4. Concentración de muestras fortificadas

Concentración de Spikes			
($\mu\text{g/L}$)		(mg/L)	
Pb	Cd	Zn	Cu
6	1	0,2	0,75

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se fortificaron muestras de agua de los dos ríos con: 6 $\mu\text{g/L}$ de plomo; 1 $\mu\text{g/L}$ de cadmio y 0,75mg/L de cobre del punto 1 de muestreo (PI1y CU1) y con 0,2mg/L de zinc en muestras del punto 2 (PI2 y CU2) de muestreo.

Para el spike de plomo, se añadieron 300 μL de la solución intermedia de 500 $\mu\text{g/L}$ de plomo a un tubo de digestión por microondas, al que se le añadieron 5ml de muestra de agua de río, luego de la digestión se aforó con agua destilada tipo I en un balón de 25ml.

Para el spike de cadmio, se añadieron 200 μL de la solución intermedia de 250 $\mu\text{g/L}$ de cadmio a un tubo de digestión por microondas, al que se le añadieron 10ml de muestra de agua de río , luego de la digestión se aforó con agua destilada tipo I en un balón de 50ml.

Para el spike de cobre, se añadieron 750 μL de la solución intermedia de 50 mg/L de cobre a un tubo de digestión por microondas, al que se le añadieron 10ml de muestra de agua de río, luego de la digestión se aforó con agua destilada tipo I en un balón de 50ml.

⁷ Spikes: Muestras a las que se les añade una concentración conocida de analito.

Para el spike de zinc, se añadieron 400 µL de la solución intermedia de 25 mg/L de zinc a un tubo de digestión por microondas, al que se le añadieron 10ml de muestra de agua de río, luego de la digestión se aforó con agua destilada tipo I en un balón de 50ml.

Los volúmenes para los spikes fueron tomados con una micropipeta de 100-1000 µL marca *Brand transferpette*.

A cada tubo de digestión se le añadió 6ml de HNO₃ concentrado y 1ml de peróxido de hidrogeno.

Las lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica, fueron multiplicadas respectivamente por el factor de dilución 5 en el software del equipo.

Por otro lado, para asegurar la calidad de las mediciones, se analizaron materiales de referencia certificados (MRC) en cada corrida para los cuatro metales. Los valores asignados para los MRC´s se detallan en la tabla 5.

Tabla 5. Concentración asignada de materiales de referencia

Concentración asignada de MRC´s				
Código	Pb (µg/L)	Cd (µg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
MRC-010	1.060
MRC-020	64,05	13.20
MRC-023	0.952

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Todos los materiales de referencia corresponden a muestras de agua potable, donde sus valores asignados fueron obtenidos mediante rondas de intercomparación entre laboratorios de ensayo a escala nacional.

2.4 Condiciones de trabajo

2.4.1 Análisis de plomo.

Las condiciones ópticas y de trabajo para análisis de plomo, (tanto para el mes de febrero como para el mes junio), se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros ópticos y de trabajo para plomo.

Parámetros Pb	
Longitud de onda	217.00
Ancho de banda (slit)	0,4
Corriente	3,0 mA
Tiempo de Integración	3s
Tipo de señal	Altura
No. Inyecciones	2
Inyección de muestra	10 μ L
Modificador de matriz	2 μ L-Pd

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La rampa del horno de grafito utilizada para análisis de este metal, (tanto para el mes de febrero como para el mes junio), es la que se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones del horno para plomo.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo elevación (s)	Tiempo permanencia (s)	Flujo de Gas Argón
Inicio	70	10	10	máximo
Secado	110	10	10	máximo
Cenizas	400	10	15	máximo
Atomización	1800	0	3	cero
Limpieza	1900	1	2	máximo

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.4.2 Análisis de cadmio.

Las condiciones ópticas y de trabajo para cadmio (tanto para el mes de febrero como para el mes junio) se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros ópticos y de trabajo para cadmio.

Parámetros Cd	
Longitud de onda	228.80
Ancho de banda (slit)	0.4
Corriente	2.0 mA
Tiempo de Integración	3s
Tipo de señal	Altura
No. Inyecciones	2
Inyección de muestra	10 μ L
Modificador de Matriz	2 μ L-Pd

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La rampa del horno de grafito utilizada para análisis de este metal, (tanto para el mes de febrero como para el mes junio) es la que se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones del horno para cadmio.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo elevación (s)	Tiempo permanencia (s)	Flujo de Gas Argón
Inicio	70	10	10	máximo
Secado	110	10	10	máximo
Cenizas	250	10	15	máximo
Atomización	1800	0	4	cero
Limpieza	1900	1	2	máximo

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.4.3 Análisis de cobre.

Las condiciones ópticas y de trabajo para cobre (tanto para el mes de febrero como para el mes junio) se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros ópticos y de trabajo para cobre.

Parámetros Cu	
Longitud de onda	324.75
Ancho de banda (slit)	0.4
Corriente	5.0 mA
Tiempo de Integración	3s
Tipo de señal	Altura
No. Inyecciones	2

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

El flujo de aire-acetileno y posición del mechero para análisis de este metal se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Flujo de combustible y posición de mechero para cobre.

Flujo de Combustible (mL/min)	Altura Mechero (mm)	Posición Mechero (mm)
1250	5	-2.4

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.4.4 Análisis de zinc.

Las condiciones ópticas y de trabajo para zinc (tanto para el mes de febrero como para el mes junio) se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros ópticos y de trabajo para zinc.

Parámetros Zn	
Longitud de onda	213.86
Ancho de banda (slit)	0.4
Corriente	3.0 mA
Tiempo de Integración	3s
Tipo de señal	Altura
No. Inyecciones	2

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

El flujo de aire-acetileno y posición del mechero para análisis de este metal se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Flujo de combustible y posición de mechero para zinc.

Flujo de Combustible (ml/min)	Altura Mechero (mm)	Posición Mechero (mm)
2000	5	-3.0

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

2.4 Tratamiento estadístico

2.5.1 ANOVA.

Las particiones de la suma de cuadrados, los grados de libertad y los cuadrados de las medias se resumen en la tabla de *análisis de varianza* como la que se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Análisis de varianza para tratamientos con un solo valor

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios
Total	N - 1	SC total	
Tratamientos	t - 1	SC tratamiento	$CMT = \frac{SCT}{t - 1}$
Error	N - t	SC error	$CMT = \frac{SCE}{N - t}$

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Por practicidad, se utilizó la herramienta “análisis de varianza” que proporciona el programa Microsoft Excel 2010, el cual calcula los grados de libertad, las variaciones entre grupo de datos y dentro de los grupos de datos.

Lo que define si hay diferencias significativas entre los datos o no, es la “prueba de Fisher” calculada a partir de los datos y la tabulada que está en función de la probabilidad y de los grados de libertad, con un nivel de confianza del 95%; donde la condición $F_{tab} < F_{cal}$ nos dice que existiría una diferencia significativa entre los datos; por el contrario la condición $F_{tab} > F_{cal}$ nos indica que no existiría una diferencia significativa entre los datos y el grupo de datos se lo consideraría homogéneo.

2.5.2 Arreglo combinatorio.

Con el fin de determinar una tendencia de las concentraciones de metales en los ríos Pita y Cutuchi, se recurrió al diseño de “Bloques Completos al Azar”, con tres repeticiones y un arreglo factorial A x B, en el que A corresponde a cada río en el mes de febrero (invierno) y junio (verano), y B corresponde a cada punto de toma de muestras.

Donde además, M1 = Río Pita en febrero, M2 = Río Pita en junio, P1 = punto 1 de muestreo, P2 = punto 2 de muestreo, P3 = punto 3 de muestreo respectivamente para cada río.

Los tratamientos ($M_{1,2,3} \times P_{1,2,3}$) que involucran a las concentraciones de cada metal medido se muestran en el apartado Anexos en las tablas 32-46, con su respectiva sumatoria, media y desviación estándar.

Se determinaron los factores y niveles para el arreglo combinatorio tal como se indica en la tabla 15.

Tabla 15. Determinación de factores y niveles

Factores	Niveles				
mes	A	M1	M2		
		a1	a2		
punto muestreo	B	P1	P2	P3	
			b1	b2	b3

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Donde el Factor A = 2, el Factor B = 3, repeticiones n = 3, tratamientos T = 6.

Los arreglos combinatorios para cada metal y río se muestran en las tablas 33-47 del apartado anexos.

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Datos y resultados de parámetros *in-situ*

Los datos *in-situ* recopilados durante la primera y segunda rondas de muestreo (febrero y junio), se muestran en el apartado Anexos en la tablas 23 y 24 respectivamente, donde L son las lecturas realizadas, \bar{X} corresponde a la media de los datos y σ sus desviaciones estándar.

Los resultados promedio obtenidos para todos los parámetros medidos *in-situ* se muestran en las figuras 20-25, con sus respectivas desviaciones típicas.

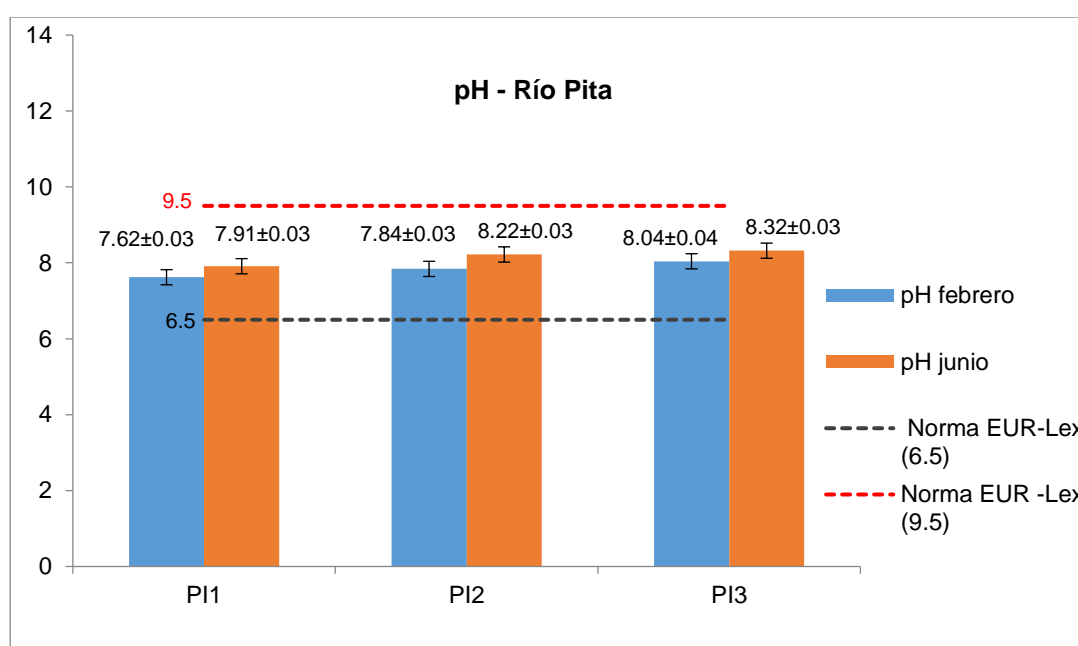


Figura 20. pH - Río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

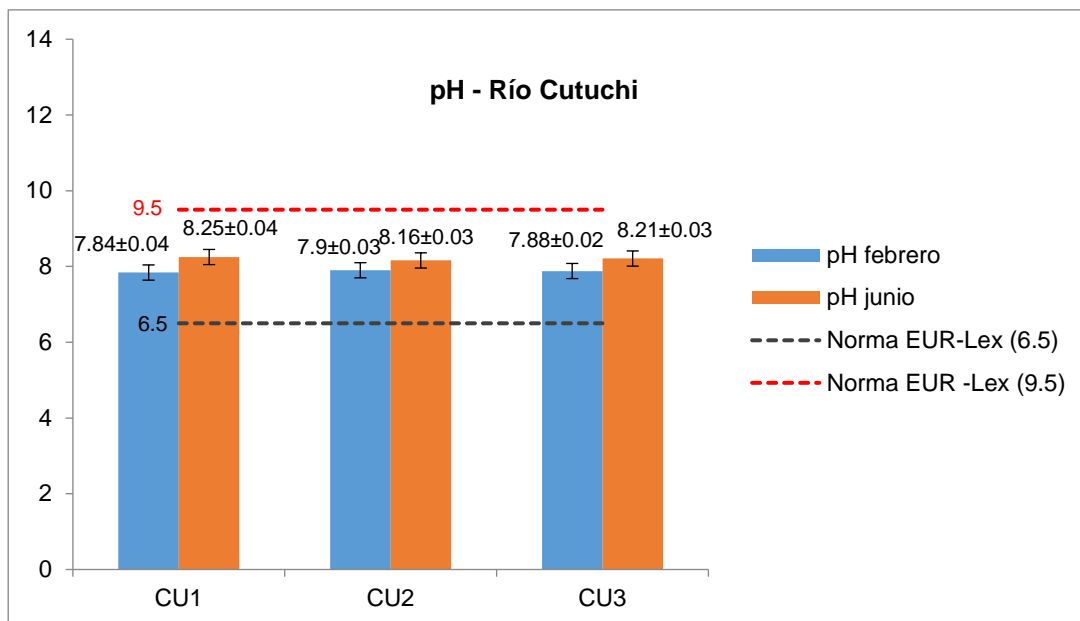


Figura 21. pH - Río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Las figuras 20 y 21 muestran los resultados del pH medido en los ríos Pita y Cutuchi respectivamente, en febrero y junio.

En el mes de junio se nota un ligero incremento en el pH en los tres puntos de muestreo en los dos ríos; este fenómeno podría deberse a que en junio empieza época de verano, y el caudal de los ríos disminuye, haciendo que la concentración de iones hidronio también disminuya, esto se refleja en el aumento del pH, tendiendo a la basicidad. Para el caso de este parámetro, se cotejaron los resultados promedio obtenidos con la normativa europea para aguas de consumo EUR-Lex, la cual establece como límites adecuados para pH de 6,5 hasta 9,5; todos los resultados obtenidos de pH en este estudio están dentro de los límites establecidos por esta normativa y por las normativas nacionales (Tablas 1 y 2 del TULSMA)

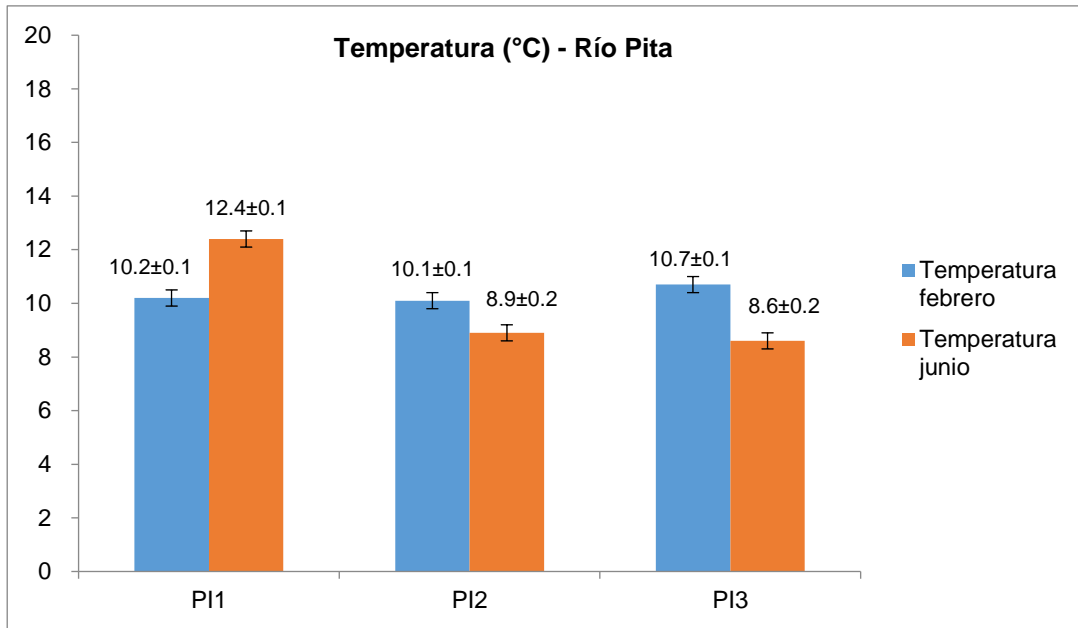


Figura 22. Temperatura - Río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

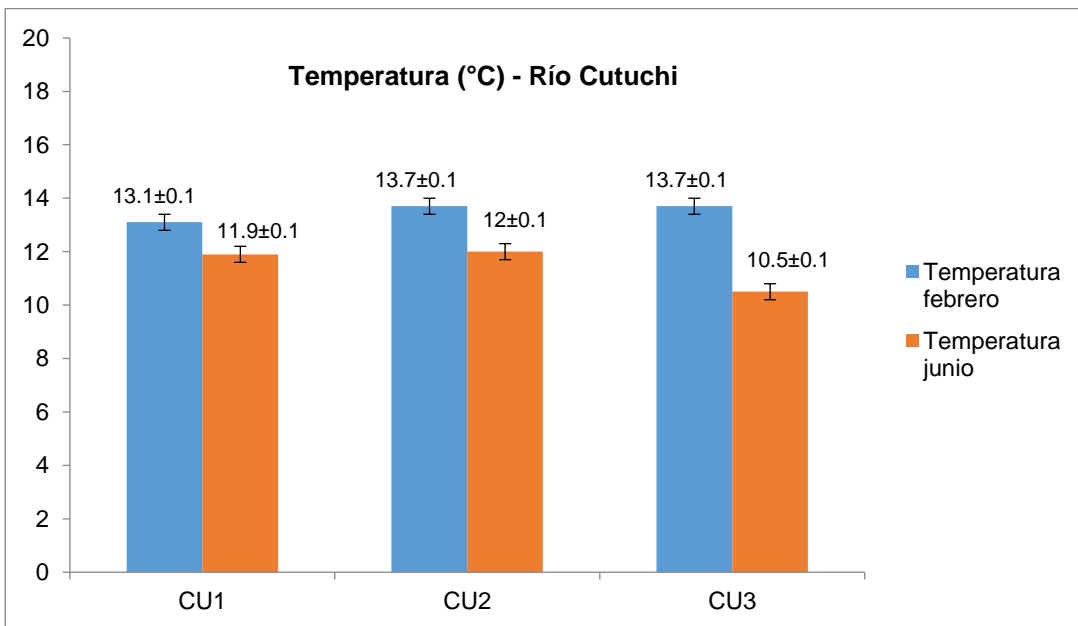


Figura 23. Temperatura - Río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Las figuras 22 y 23 muestran los resultados de la temperatura de las muestras de los tres puntos de muestreo en los ríos Pita y Cutuchi. Se aprecia un decremento en las temperaturas del mes de junio; esto podría atribuirse a que el muestreo de ese día se lo realizó en las tempranas horas del día, donde incluso la temperatura ambiental es aun baja; mientras que el muestreo del mes de febrero se lo realizó entre las 10-11 de la mañana, donde la temperatura a esas horas es un poco más elevada.

Para este parámetro no existen límites permisibles en ninguna normativa nacional, tampoco en las normativas EPA y EUR-Lex.

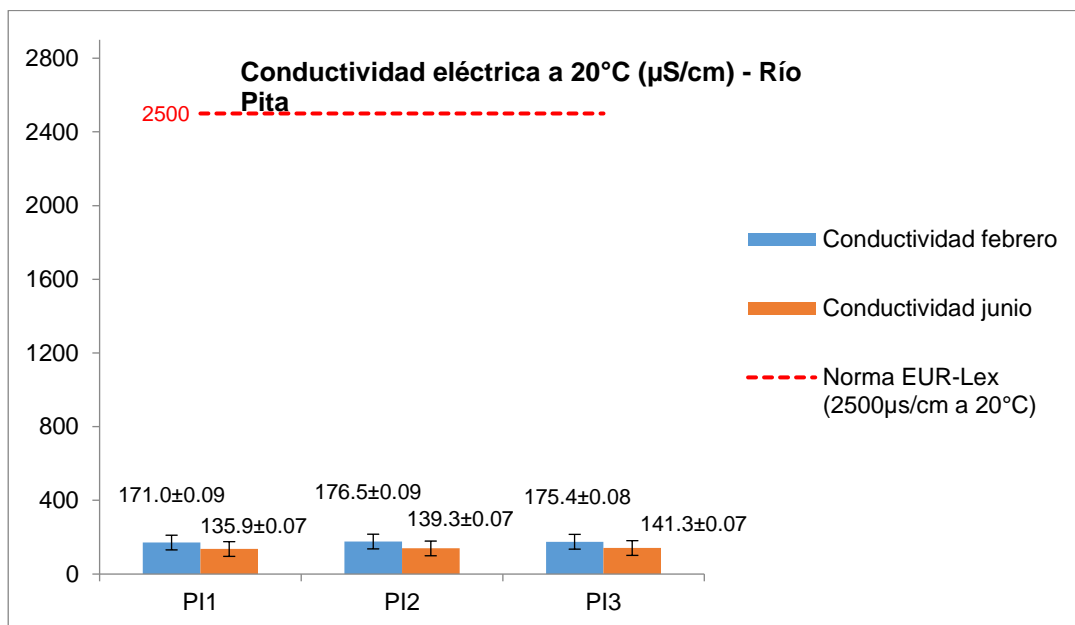


Figura 24. Conductividad - Río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

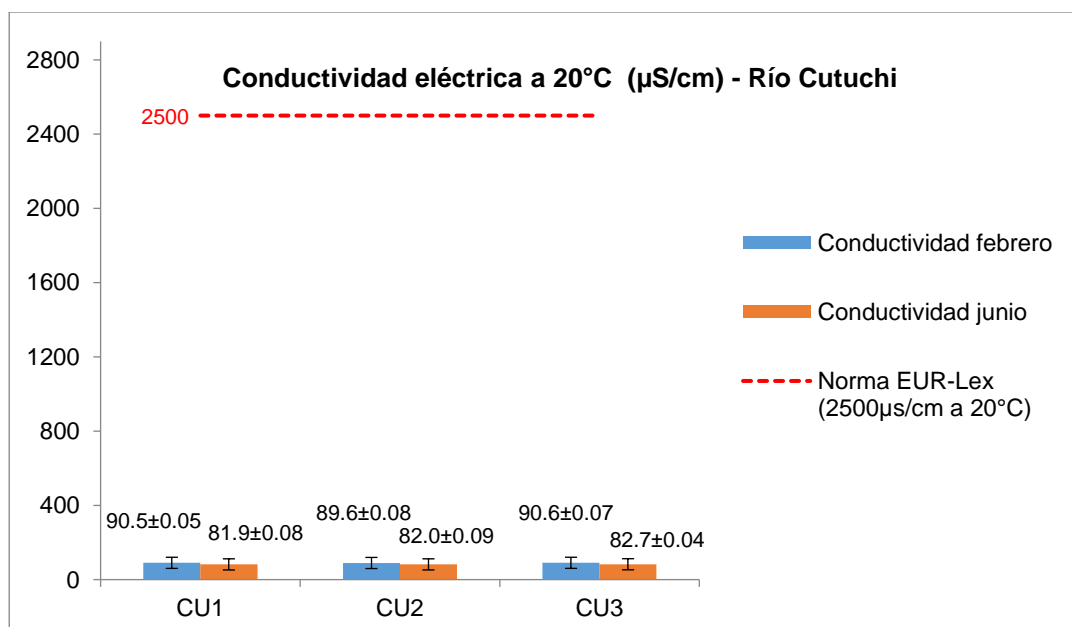


Figura 25. Conductividad - Río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Las figuras 24 y 25 muestran la conductividad eléctrica en $\mu\text{S}/\text{cm}$ medida en los tres puntos de muestreo en los dos ríos; se nota una ligera disminución de la conductividad de las muestras del mes de junio, esto se debe seguramente a que en el mes de junio disminuyó el caudal de los ríos, haciendo que también las concentraciones de iones responsables de la conductividad disminuyan.

Para la comparación de las conductividades obtenidas con normativas, se utilizó de igual manera la normativa europea EUR-Lex, la cual establece como límite máximo de conductividad $2500\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C para aguas de consumo, las conductividades obtenidas en este estudio cumplirían con esta normativa por encontrarse muy por debajo del valor fijado.

3.2 Datos de la curva de plomo

Las absorbancias obtenidas durante la calibración de las curvas de plomo en febrero y junio se muestran en la tabla 25 del apartado Anexos.

En la curva de calibración de plomo del mes de febrero se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99963, una pendiente de 0.0157 y un intercepto de 0.0025. El resumen se muestra en la figura 26.

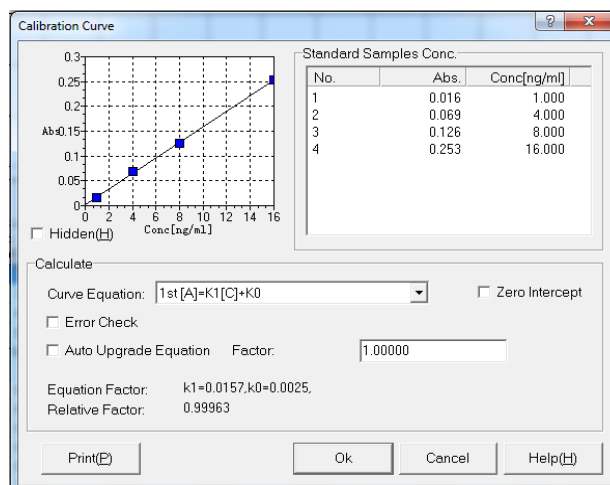


Figura 26. Resumen de la curva de plomo en febrero
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

En la curva de calibración de plomo del mes de junio se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99996, una pendiente de 0.0145 y un intercepto de 0.0028. El resumen se muestra en la figura 27.

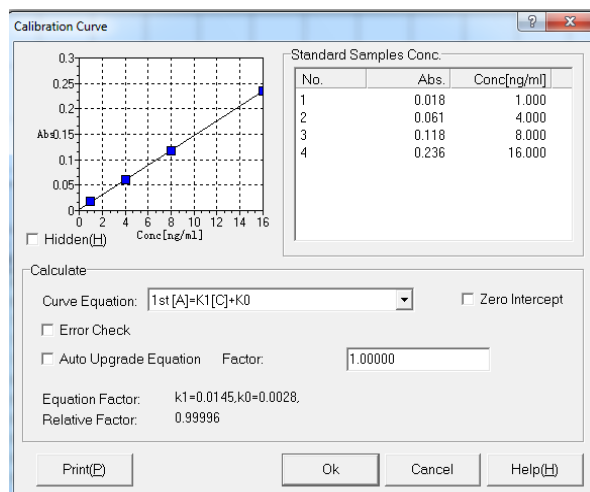


Figura 27. Resumen de la curva de plomo en junio
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

3.3 Datos de la curva de cadmio

Las absorbancias obtenidas durante la calibración de las curvas de cadmio en febrero y junio se muestran en la tabla 26 del apartado Anexos.

En la curva de calibración de cadmio del mes de febrero se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99990, una pendiente de 0.0845 y un intercepto de 0.0014. El resumen se muestra en la figura 28.

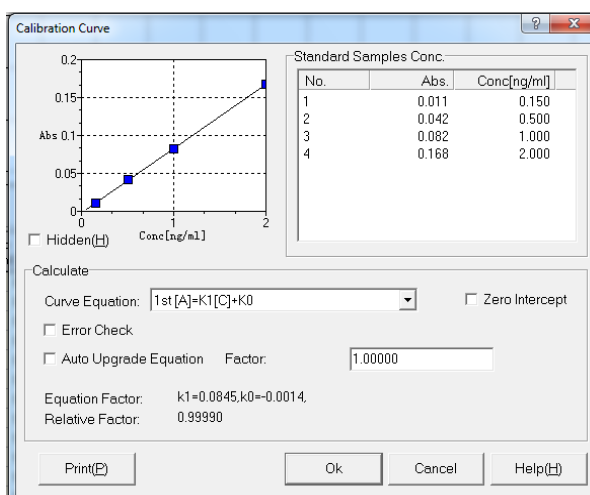


Figura 28. Resumen de la curva de cadmio en febrero
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

En la curva de calibración de cadmio del mes de junio se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99973, una pendiente de 0.0717 y un intercepto de 0.0009. El resumen se muestra en la figura 29.

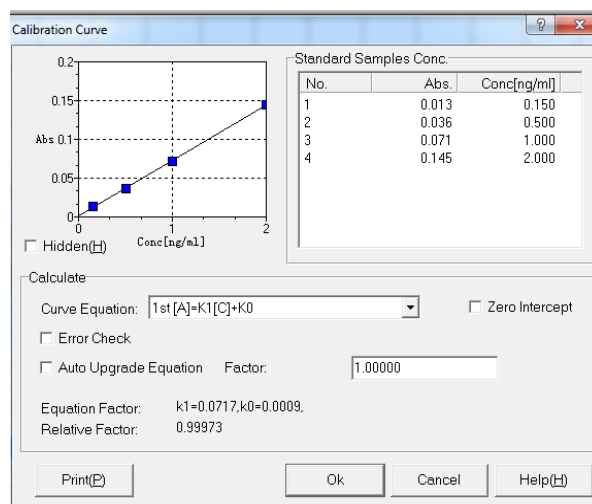


Figura 29. Resumen de la curva de cadmio en junio
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

3.4 Datos de la curva de cobre

Las absorbancias obtenidas durante la calibración de las curvas de cobre en febrero y junio se muestran en la tabla 27 del apartado Anexos.

En la curva de calibración de cobre en el mes de febrero se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99984, una pendiente de 0.1946 y un intercepto de 0.0003. El resumen se muestra en la figura 30.

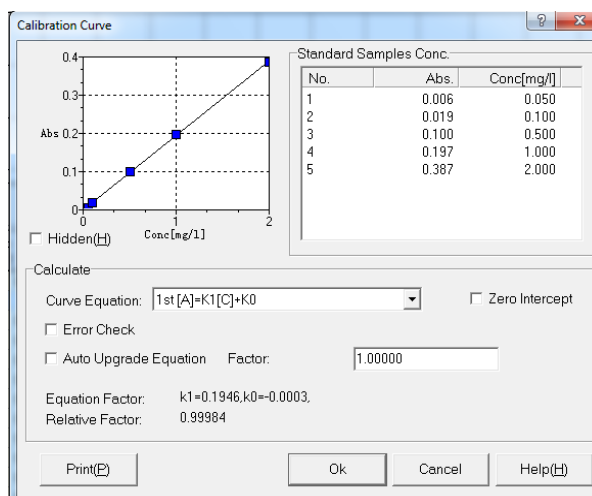


Figura 30. Resumen en la curva de cobre en febrero
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

En la curva de calibración de cobre en el mes de junio se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99994, una pendiente de 0.0843 y un intercepto de 0.0029. El resumen se muestra en la figura 31.

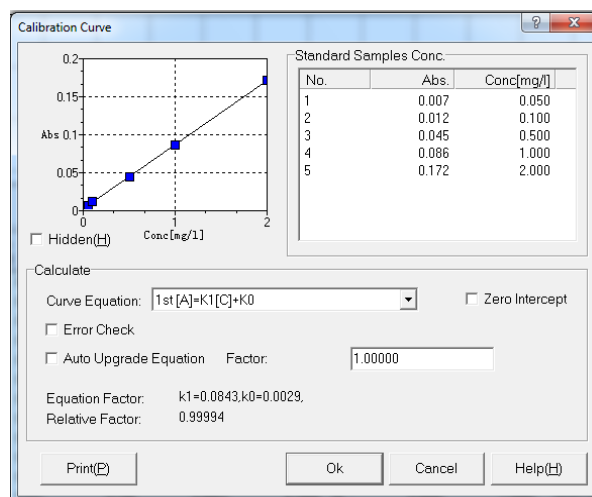


Figura 31. Resumen de la curva de cobre en junio
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

3.5 Datos de la curva de zinc

Las absorbancias obtenidas durante la calibración de las curvas de zinc en febrero y junio se muestran en la tabla 28 del apartado Anexos.

En la curva de calibración de zinc en el mes de febrero se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99919, una pendiente de 0.6163 y un intercepto de 0.0015. El resumen se muestra en la figura 32.

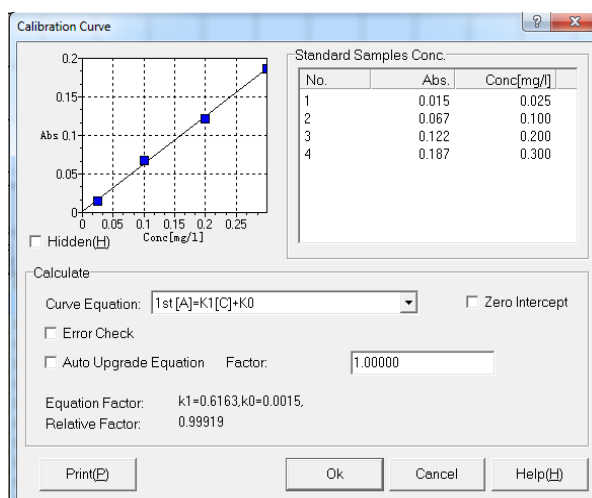


Figura 32. Resumen de la curva de zinc en febrero
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

En la curva de calibración de zinc en el mes de junio se obtuvo un coeficiente de correlación (r) de 0.99974, una pendiente de 0.6505 y un intercepto de 0.0004. El resumen se muestra en la figura 33.

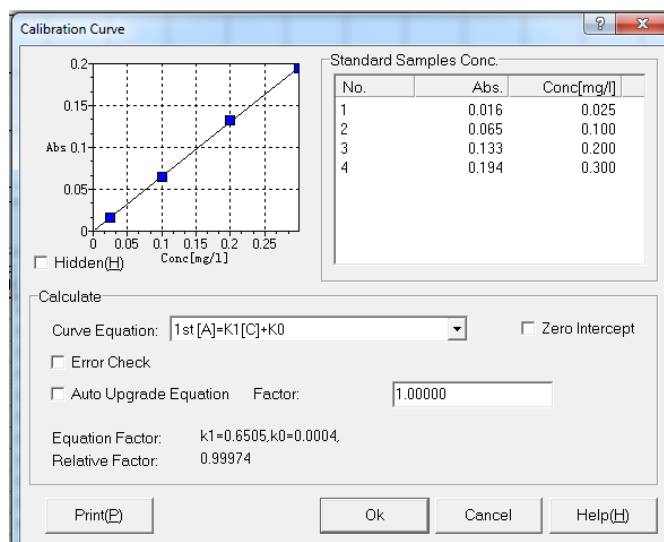


Figura 33. Resumen de la curva de zinc en junio
Fuente: Software AA Win v3.0
Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

3.6 Concentraciones obtenidas de plomo y cadmio

Los datos recopilados por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito para plomo y cadmio se muestran en la tabla 29 del apartado Anexos.

Los resultados promedio obtenidos para plomo se muestran en las figuras 34 y 35.

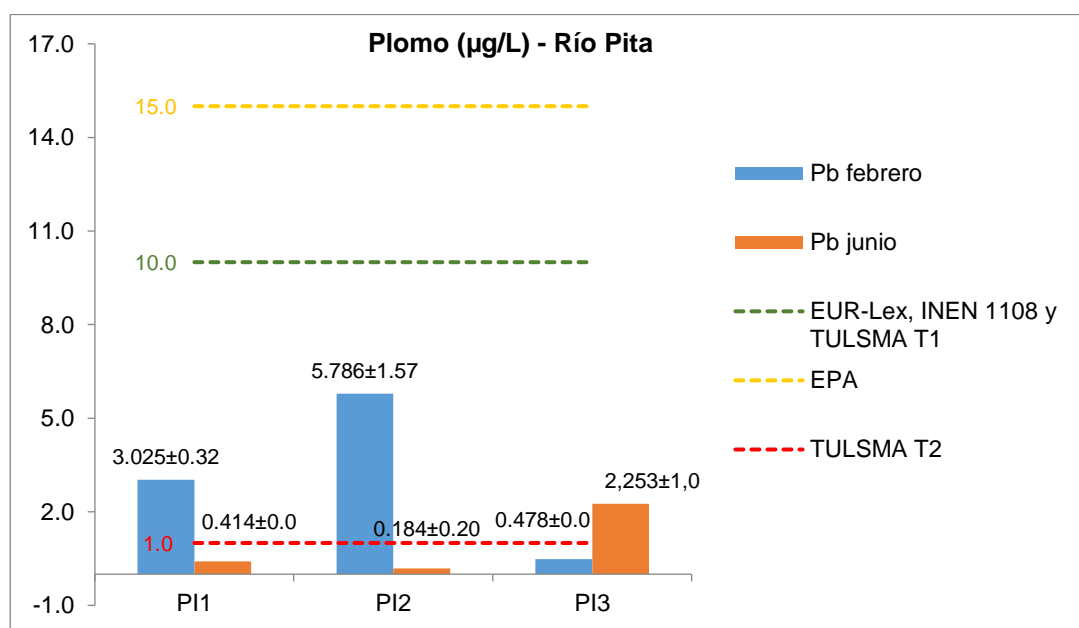


Figura 34. Concentración de plomo en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

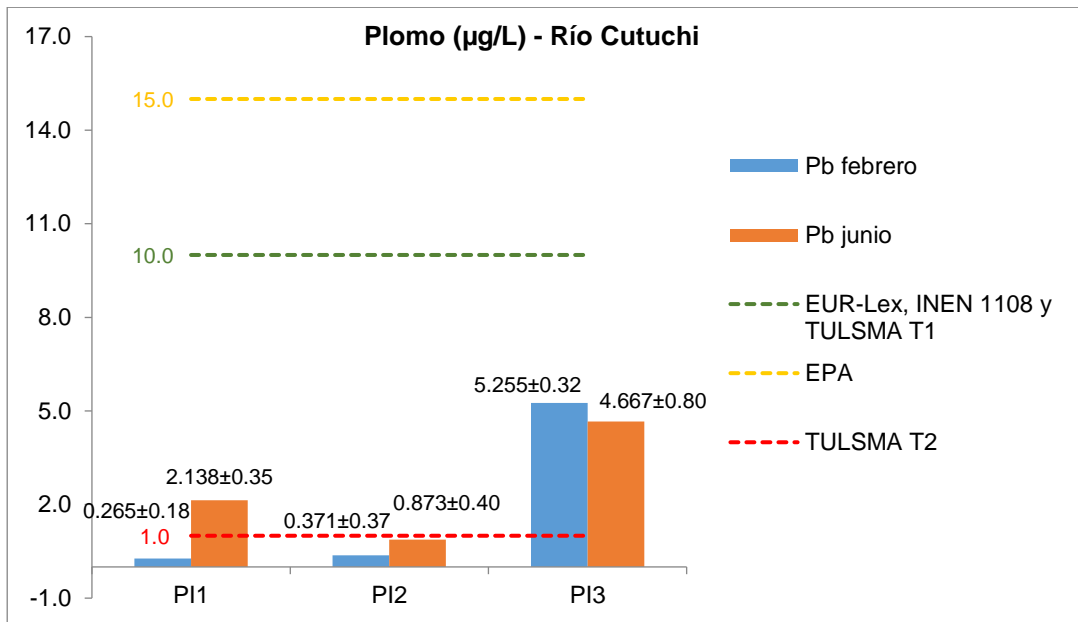


Figura 35. Concentración de plomo en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se cotejaron los resultados de plomo con la normativa EPA, la cual define como límite máximo de plomo en aguas de consumo 15µg/L; también con la normativa europea que establece como límite máximo 10µg/L, además con las normativas nacionales Tabla 1 y 2 del TULSMA que establecen 10µg/L y 1µg/L respectivamente como límites máximos; así como también con la normativa INEN 1108, la cual también fija 10µg/L como límite máximo permisible de concentración de plomo en aguas de consumo.

Los resultados promedio obtenidos de plomo en este estudio, cumplen con todas las normativas mencionadas, a excepción de puntos como PI1, PI2 (febrero), PI3 (junio) del río Pita y los puntos PI3 (febrero), PI1 y PI3 (junio) del río Cutuchi, que sobrepasan el límite de la Tabla 2 del TULSMA.

Los resultados promedio obtenidos para cadmio se muestran en las figuras 36 y 37.

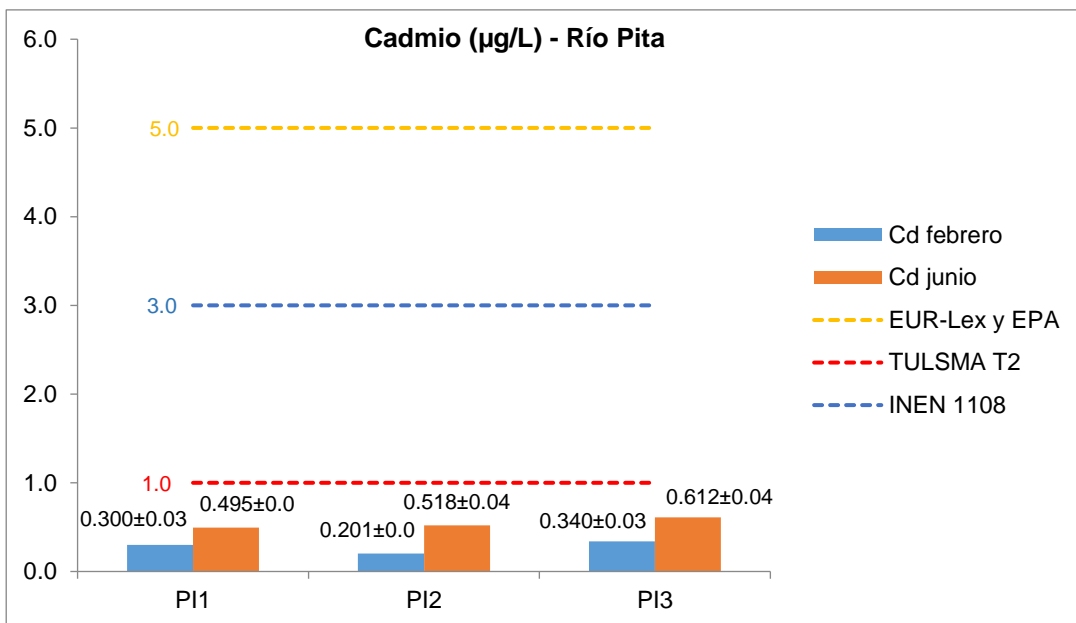


Figura 36. Concentración de cadmio en el río Pita
 Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

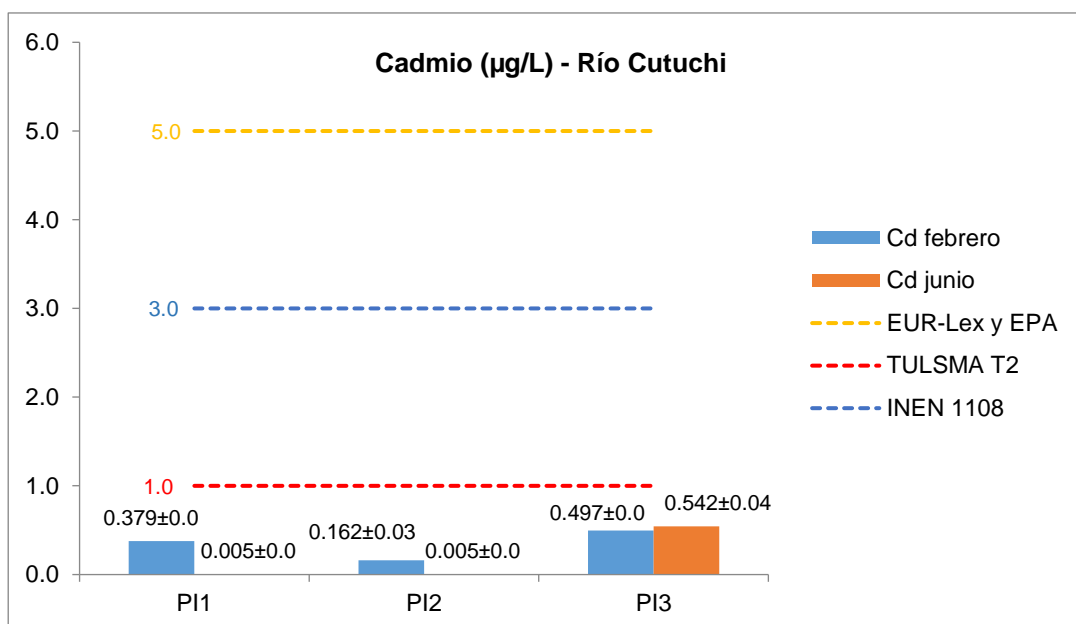


Figura 37. Concentración de cadmio en el río Cutuchi
 Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se compararon los resultados obtenidos de cadmio con las normativas internacionales EPA y EUR-Lex, las cuales definen como límite máximo de cadmio en aguas de consumo 5µg/L; además con la normativa nacional Tabla 2 del TULSMA que establece 1µg/L como límite máximo; así como también con la normativa INEN 1108, la cual fija a 3µg/L como límite máximo permisible de concentración de cadmio en aguas de consumo.

Los resultados promedio obtenidos de cadmio en este estudio, cumplen con todas las normativas citadas.

3.7 Concentraciones obtenidas de cobre y zinc

Los datos recopilados por espectroscopia de absorción atómica de llama para cobre y zinc se muestran en la tabla 30 del apartado Anexos.

Los resultados promedio obtenidos para cobre se muestran en las figuras 38 y 39.

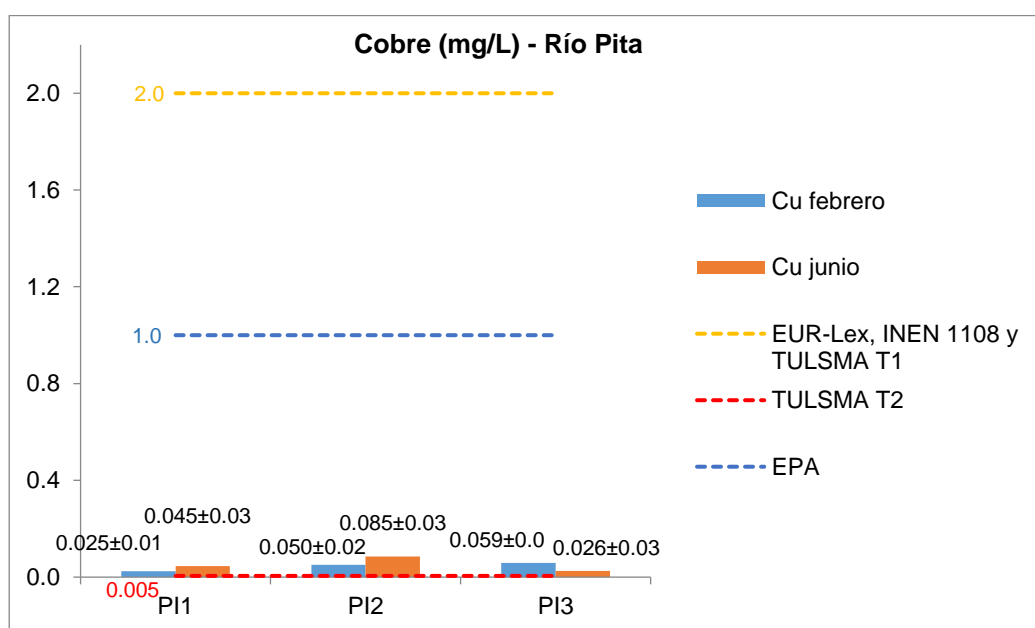


Figura 38. Concentración de cobre en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

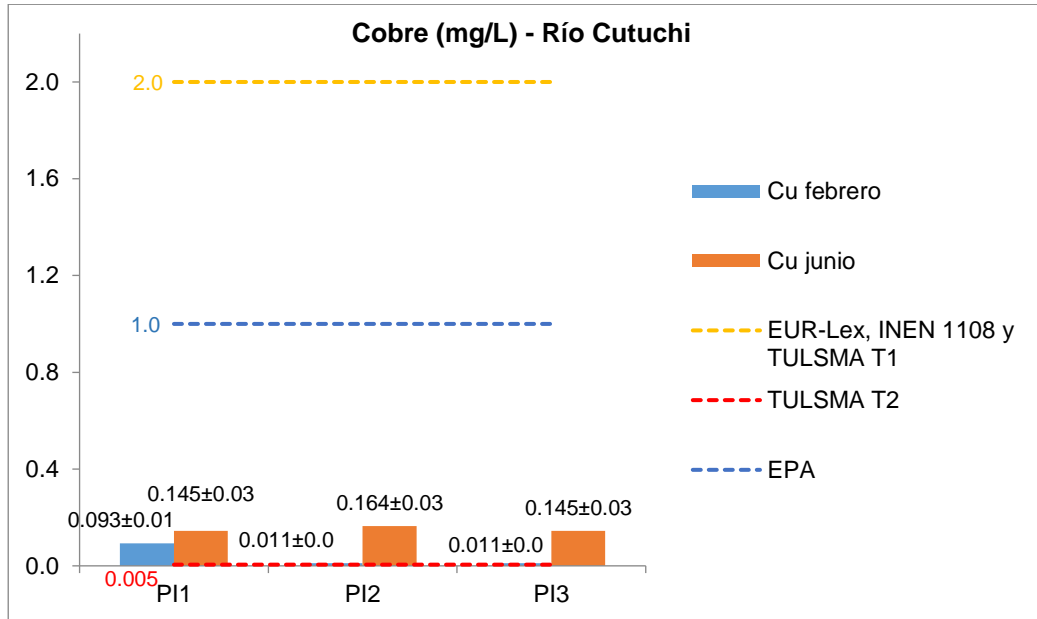


Figura 39. Concentración de cobre en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se relacionaron los resultados de cobre obtenidos con la normativa EPA, la cual define como límite máximo de cobre en aguas de consumo 1mg/L; también con la normativa europea que establece como límite máximo 2mg/L, además con las normativas nacionales Tabla 1 y 2 del TULSMA que establecen 1mg/L y 0,005mg/L respectivamente como límites máximos; así como también con la normativa INEN 1108, la cual también establece 1mg/L como límite máximo permisible de concentración de cobre en aguas de consumo.

Los resultados promedio obtenidos de cobre en este estudio, cumplen con todas las normativas mencionadas, a excepción de la Tabla 2 del TULSMA, la cual establece un límite muy bajo para aguas naturales.

Los resultados promedio obtenidos para zinc se muestran en las figuras 40 y 41.

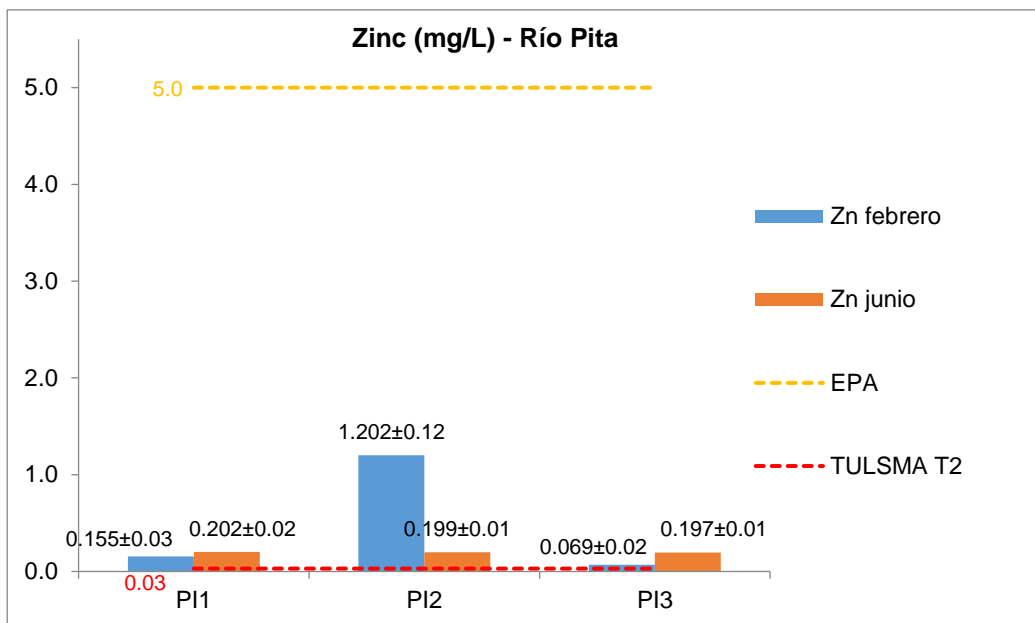


Figura 40. Concentración de zinc en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

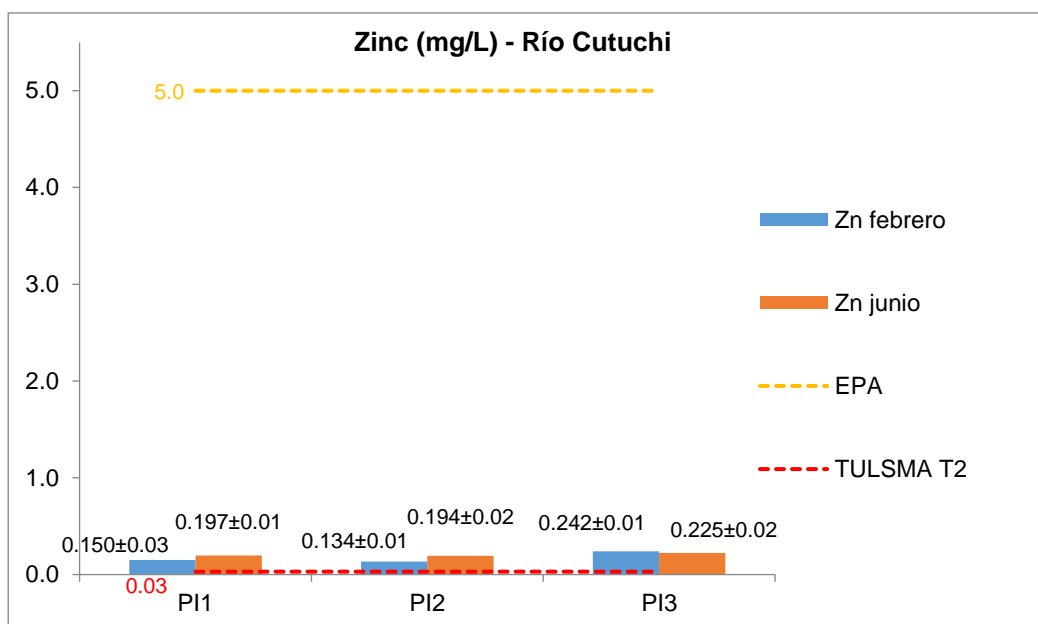


Figura 41. Concentración de zinc en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se contrastaron los resultados de zinc obtenidos con la normativa EPA, la cual define como límite máximo de zinc en aguas de consumo 5mg/L; también con la normativa nacional Tabla 2 del TULSMA que establece como límite máximo 0,03mg/L. En las demás normativas no se contemplan límites para zinc.

Los resultados promedio obtenidos de zinc en este estudio, cumplen con la normativa internacional EPA, sin embargo no cumplen con la normativa nacional.

A continuación se tabula un consolidado de todos los parámetros medidos en esta investigación para cada río, con su respectivo contraste con normativas nacionales e internacionales.

Tabla 16. Resultados río Pita - febrero

RIO PITA - FEBRERO												
Parámetro	Resultado	Unidad	Tabla 1 TULSMA		Tabla 2 TULSMA		Tabla 1 NTE INEN 1108		Norma EPA		Norma EUR-Lex	
			Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio
Plomo	3,025	µg/L	10	CUMPLE	1	NO CUMPLE	10	CUMPLE	15	CUMPLE	10	CUMPLE
	5,786			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,478			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Cadmio	0,300	µg/L	20	CUMPLE	1	CUMPLE	3	CUMPLE	5	CUMPLE	5	CUMPLE
	0,201			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,340			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Zinc	0,155	mg/L	N/A	-----	0,03	NO CUMPLE	N/A	-----	5	CUMPLE	N/A	-----
	1,202			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
	0,069			-----		CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
Cobre	0,025	mg/L	2	CUMPLE	0,005	NO CUMPLE	2	CUMPLE	1	CUMPLE	2	CUMPLE
	0,050			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,059			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
pH	7,62	Unidad de pH	6 a 9	CUMPLE	6.5 a 9	CUMPLE	N/A	-----	6.5 a 8.5	CUMPLE	6.5 a 9.5	CUMPLE
	7,84			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		CUMPLE
	8,04			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		CUMPLE
Conductividad eléctrica a 20°C	171	µS/cm	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	2500	CUMPLE
	176,5			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
	175,4			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
Temperatura	10,2	(°C)	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----
	10,1			-----		-----		-----		-----		-----
	10,7			-----		-----		-----		-----		-----

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 17. Resultados río Pita - junio

RIO PITA - JUNIO												
Parámetro	Resultado	Unidad	Tabla 1 TULSMA		Tabla 2 TULSMA		Tabla 1 NTE INEN 1108		Norma EPA		Norma EUR-Lex	
			Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio
Plomo	0,414	µg/L	10	CUMPLE	1	CUMPLE	10	CUMPLE	15	CUMPLE	10	CUMPLE
	0,184			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	2,253			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Cadmio	0,495	µg/L	20	CUMPLE	1	CUMPLE	3	CUMPLE	5	CUMPLE	5	CUMPLE
	0,518			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,612			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Zinc	0,202	mg/L	N/A	-----	0,03	NO CUMPLE	N/A	-----	5	CUMPLE	N/A	-----
	0,199			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
	0,197			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
Cobre	0,045	mg/L	2	CUMPLE	0,005	NO CUMPLE	2	CUMPLE	1	CUMPLE	2	CUMPLE
	0,085			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,026			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
pH	7,91	Unidad de pH	6 a 9	CUMPLE	6.5 a 9	CUMPLE	N/A	-----	6.5 a 8.5	CUMPLE	6.5 a 9.5	CUMPLE
	8,22			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		
	8,32			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		
Conductividad eléctrica a 20°C	12,4	µS/cm	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	2500	CUMPLE
	8,9			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
	8,6			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
Temperatura	135,9	(°C)	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----
	139,3			-----		-----		-----		-----		-----
	141,3			-----		-----		-----		-----		-----

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 18. Resultados río Cutuchi - febrero

RIO CUTUCHI - FEBRERO												
Parámetro	Resultado	Unidad	Tabla 1 TULSMA		Tabla 2 TULSMA		Tabla 1 NTE INEN 1108		Norma EPA		Norma EUR-Lex	
			Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio
Plomo	0,265	µg/L	10	CUMPLE	1	CUMPLE	10	CUMPLE	15	CUMPLE	10	CUMPLE
	0,371			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	5,255			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Cadmio	0,379	µg/L	20	CUMPLE	1	CUMPLE	3	CUMPLE	5	CUMPLE	5	CUMPLE
	0,162			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,497			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
Zinc	0,150	mg/L	N/A	-----	0,03	NO CUMPLE	N/A	-----	5	CUMPLE	N/A	-----
	0,134			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
	0,242			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
Cobre	0,093	mg/L	2	CUMPLE	0,005	NO CUMPLE	2	CUMPLE	1	CUMPLE	2	CUMPLE
	0,011			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,011			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
pH	7,84	Unidad de pH	6 a 9	CUMPLE	6.5 a 9	CUMPLE	N/A	-----	6.5 a 8.5	CUMPLE	6.5 a 9.5	CUMPLE
	7,9			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		CUMPLE
	7,88			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		CUMPLE
Conductividad eléctrica a 20°C	90,5	µS/cm	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	2500	CUMPLE
	89,6			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
	90,6			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
Temperatura	13,1	(°C)	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----
	13,7			-----		-----		-----		-----		-----
	13,7			-----		-----		-----		-----		-----

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 19. Resultados río Cutuchi - junio

RIO CUTUCHI - JUNIO												
Parámetro	Resultado	Unidad	Tabla 1 TULSMA		Tabla 2 TULSMA		Tabla 1 NTE INEN 1108		Norma EPA		Norma EUR-Lex	
			Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio	Límite máximo permisible	Criterio
Plomo	2,138	µg/L	10	CUMPLE	1	NO CUMPLE	10	CUMPLE	15	CUMPLE	10	CUMPLE
	0,873			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE				
	4,667			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE				
Cadmio	0,005	µg/L	20	CUMPLE	1	CUMPLE	3	CUMPLE	5	CUMPLE	5	CUMPLE
	0,005			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE				
	0,542			CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE				
Zinc	0,197	mg/L	N/A	-----	0,03	NO CUMPLE	N/A	-----	5	CUMPLE	N/A	-----
	0,194			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
	0,225			-----		NO CUMPLE		-----		CUMPLE		-----
Cobre	0,145	mg/L	2	CUMPLE	0,005	NO CUMPLE	2	CUMPLE	1	CUMPLE	2	CUMPLE
	0,164			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
	0,145			CUMPLE		NO CUMPLE		CUMPLE		CUMPLE		
pH	8,25	Unidad de pH	6 a 9	CUMPLE	6.5 a 9	CUMPLE	N/A	-----	6.5 a 8.5	CUMPLE	6.5 a 9.5	CUMPLE
	8,16			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		
	8,21			CUMPLE		CUMPLE		-----		CUMPLE		
Conductividad eléctrica a 20°C	81,9	µS/cm	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	2500	CUMPLE
	82			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
	82,7			-----		-----		-----		-----		CUMPLE
Temperatura	11,9	(°C)	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----	N/A	-----
	12			-----		-----		-----		-----		-----
	10,5			-----		-----		-----		-----		-----

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

El río Pita, como se menciona en la introducción de este documento, así como en el apartado 2.2 del Capítulo 1; constituye fuente de captación y posterior tratamiento y distribución de agua de consumo para algunos sectores de la ciudad de Quito; los resultados obtenidos durante esta investigación son contrastados con la Tabla 1 del Anexo 1 del Libro VI del TULSMA, “criterios de calidad de fuentes de agua para consumo humano”; se establece por lo tanto que las concentraciones de Pb, Cd, Cu, Zn medidas y pH establecido cumplen con los límites máximos permisibles de esta normativa; sin embargo, si el agua de este efluente fuera destinada para preservación de la vida acuática y silvestre por considerarse agua dulce, todos los parámetros medidos a excepción del cadmio y pH estarían por encima de los límites máximos permisibles según la Tabla 2 del Anexo 1 del Libro VI del TULSMA, en este caso sería imperativo un previo tratamiento de remoción de metales pesados para poder darle el fin adecuado al agua de este efluente.

Además, se hace referencia a la NTE INEN 1108 que establece criterios de calidad para agua de consumo humano; para este caso todas las concentraciones obtenidas de los metales estudiados cumplirían esta normativa, por encontrarse debajo de sus límites máximos permisibles.

El río Cutuchi, de igual manera mencionado en la introducción y en el apartado 1.2.1 del Capítulo 1, es un efluente en el que en los últimos años se han realizado algunos estudios de caracterización fisicoquímica de sus aguas, casi todos ellos en lugares donde existe una afectación hidrológica, ya sean por descargas industriales o domésticas; los resultados obtenidos que se muestran en las tablas 18 y 19 reflejan el estado en el que se encuentra este río pero aguas arriba, lo más cercano que se pudo a su cuenca o nacimiento, donde la afectación hidrológica de origen antropogénico es mínima, esto con el fin de establecer asimismo una línea base fisicoquímica en cuanto a los 7 parámetros indicados en dichas tablas.

La comparación de estos resultados con la tabla 1 del TULSMA y la NTE INEN 1108 muestra que todos los parámetros medidos cumplen con las normativas descritas, sin embargo, el contraste con la tabla 2 del TULSMA, los parámetros medidos a excepción del cadmio y pH no cumplen con la normativa.

En el caso del río Cutuchi, en comparación con el río Pita, es un río que no se lo destina para captación y posterior tratamiento para darle como fin el consumo humano; más bien forma un cauce que se lo destina para las descargas de aguas residuales. El establecimiento de la línea base en este río podría servir para determinar la relación de contaminantes descargados en él, según la actividad industrial o doméstica y el lugar donde se lo realice.

Los resultados promedio obtenidos de todos los parámetros para los dos ríos, internacionalmente cumplen con los requisitos según la Norma EPA de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos así como también con la Norma EUR-Lex de la Unión Europea.

Las concentraciones de los metales plomo, cadmio, zinc, cobre y los parámetros pH, conductividad y temperatura mostrados en las tablas 16-19 constituyen desde ahora parte de una línea base fisicoquímica, la cual podría ser complementada en un futuro con otros parámetros fisicoquímicos.

3.8 Datos de recuperaciones

Los porcentajes de recuperación para cada metal en cada río se muestran en la tabla 31 del apartado Anexos.

Los resultados de recuperaciones en muestras de agua para cada río, se muestran en la figura 42.

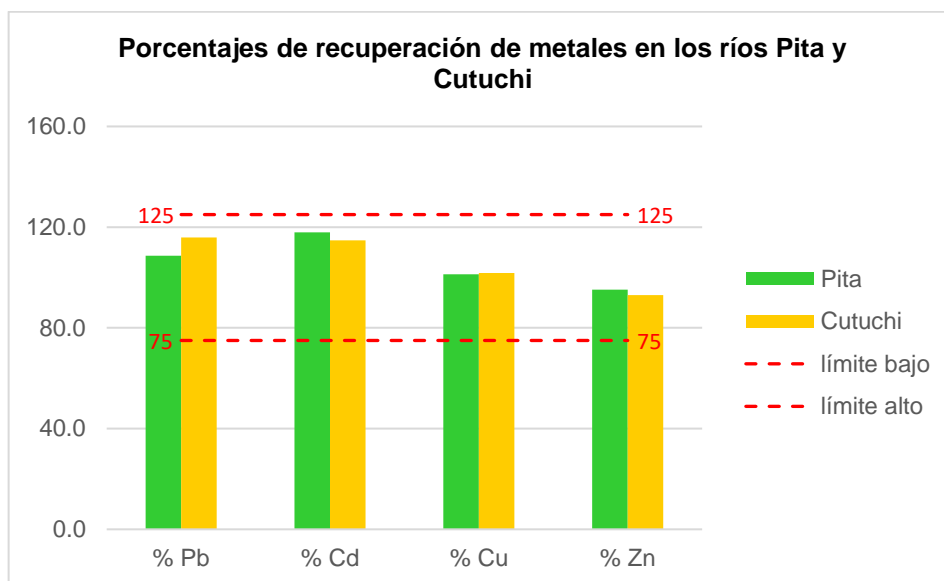


Figura 42. Porcentajes de recuperación
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Según los métodos EPA 7000B⁸ y 7010⁹, los criterios de aceptación de límites para muestras fortificadas (dopadas) o spikes es de $\pm 25\%$; por lo tanto, los porcentajes de recuperación analizados para los cuatro metales están dentro de los límites aceptables; por

⁸ Método de espectroscopia de absorción atómica de llama

⁹ Método de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito

un lado no se sospecharían interferencias en la matriz, y por otro, la buena recuperación de analito en muestra fortificada indica la confiabilidad de los métodos utilizados.

3.9 Datos de Materiales de Referencia Certificados (MRC's)

Para cada metal se analizó un material de referencia certificado en cada lote de muestras correspondiente a las rondas de muestreo de febrero y junio. Las lecturas obtenidas se muestran en la tabla 20 con su respectiva media y desviación estándar. Los valores asignados para cada material de referencia se indicaron en el apartado 2.3 en la tabla 5.

Tabla 20. Datos de MRC's

Pb (µg/L)			Cd (µg/L)			Cu (mg/L)			Zn (mg/L)		
L	\bar{x}	σ	L	\bar{x}	σ	L	\bar{x}	σ	L	\bar{x}	σ
69,108	65,658	4,88	13,961	14,105	0,20	0,955	1,00	0,06	1,011	1,015	0,006
62,207			14,249			1,041			1,019		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Se realizó el test para el estadístico t con la ecuación (1.12) donde n es el tamaño muestral y es igual a 2; los grados de libertad corresponde a 1 y el valor crítico t_1 con un nivel de confianza del 95% (0,05) es igual a 12,71 que fue obtenido de tablas estadísticas¹⁰ (Miller & Miller, 2002, p.263). Se muestra el ejemplo de cálculo para el caso del plomo en la ecuación (3.1).

$$t = \frac{(65,658 - 64,05)\sqrt{2}}{4,88} = 0,466 \quad (3.1)$$

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Estadístico t para materiales de referencia

Analito	t calculado	t crítico	Diferencia Significativa
Pb	0,466	12,71	NO
Cd	6,285		NO
Zn	1,070		NO
Cu	11,250		NO

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Puesto que los valores calculados de t son menores que el valor crítico, se declara que para todos los casos analizados no existen diferencias significativas entre las mediciones hechas

¹⁰ Apéndice 2. Tabla A.2.

en los materiales de referencia y sus valores reales o asignados, esto quiere decir que los valores nominales obtenidos de MRC's están muy cercanos a los valores reales; consecuencia de esto las mediciones de muestras desconocidas no tendrían variaciones o desviaciones significativas en sus valores, por lo tanto está asegurada la calidad de los datos que se obtengan para cada uno de los metales en este estudio.

3.10 Datos estadísticos

A continuación se muestran gráficas tendenciales de las variaciones de las concentraciones de los diferentes metales analizados en este estudio, para cada río, durante los tres puntos de muestreo usando el arreglo combinatorio al azar.

3.10.1 Tendencia estadística del plomo en el río Pita.

Las concentraciones de plomo ($\mu\text{g/L}$) en el río Pita y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 32 y 33 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de plomo en el río Pita durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 43.

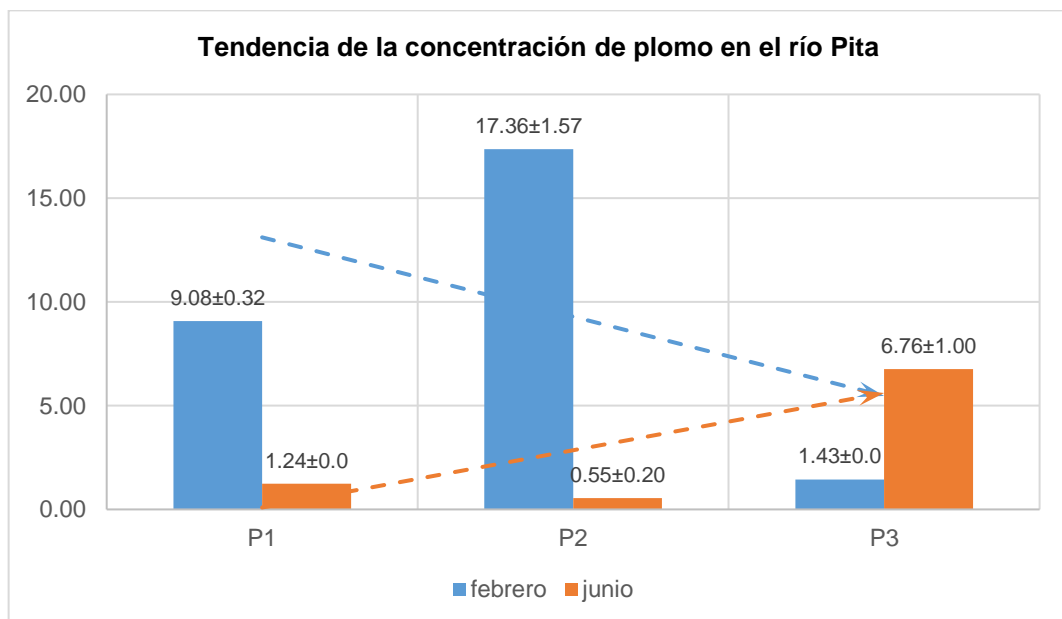


Figura 43. Tendencia de la concentración de plomo en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de plomo en el río Pita en el mes de febrero presenta una declinación con respecto a la concentración en el mes de junio, esto se puede deber principalmente a la disminución de la corriente del río en época veraniega, favoreciendo a la reconcentración de este metal pesado cuando el río tiene poco caudal.

3.10.2 Tendencia estadística del cadmio en el río Pita.

Las concentraciones de cadmio ($\mu\text{g/L}$) en el río Pita y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 36 y 37 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de cadmio en el río Pita durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 44.

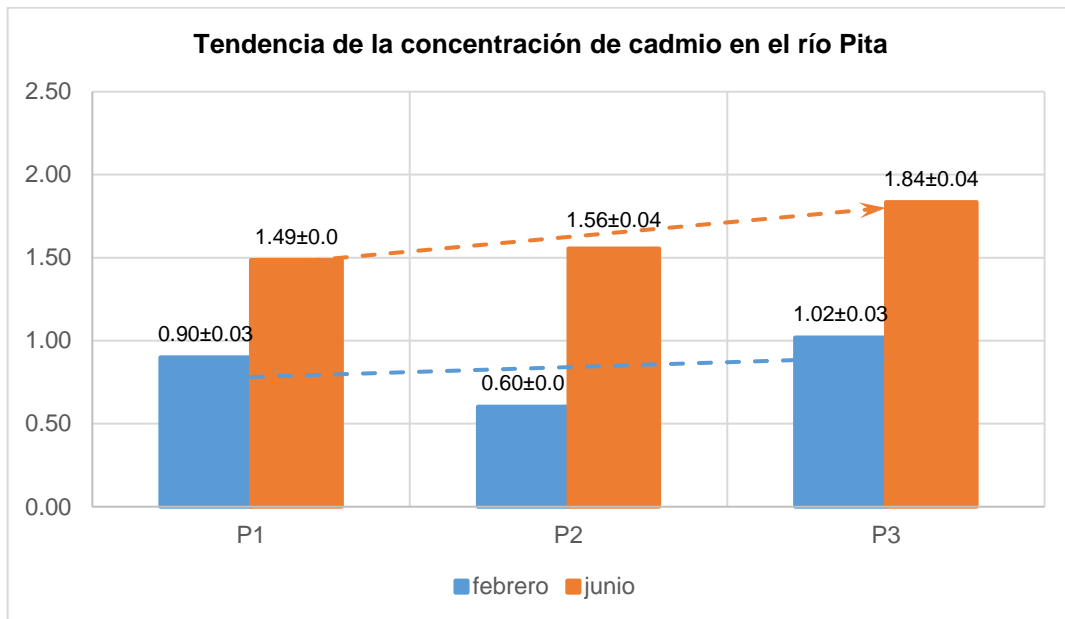


Figura 44. Tendencia de la concentración de cadmio en río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de cadmio en el río Pita tanto en el mes de febrero, como en el mes de junio presenta un patrón similar de aumento ligero, que podría ser atribuible a que conforme un cuerpo de agua más se aleje de su cuenca, es decir entre más aguas abajo sea tomada una muestra, la presencia de este metal es reconcentrado en el lecho mineral acuático; además que la zona donde se tomaron las muestras está rodeada por rocas que han sido expulsadas en erupciones históricas del volcán Cotopaxi, como se menciona en el apartado 6.2 del Cap. 1.

El cadmio es formado naturalmente en el interior de un volcán. El vulcanismo subterráneo también libera cadmio al ambiente (Albert, 1997).

3.10.3 Tendencia estadística del cobre en el río Pita.

Las concentraciones de cobre (mg/L) en el río Pita y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 40 y 41 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de cobre en el río Pita durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 45.

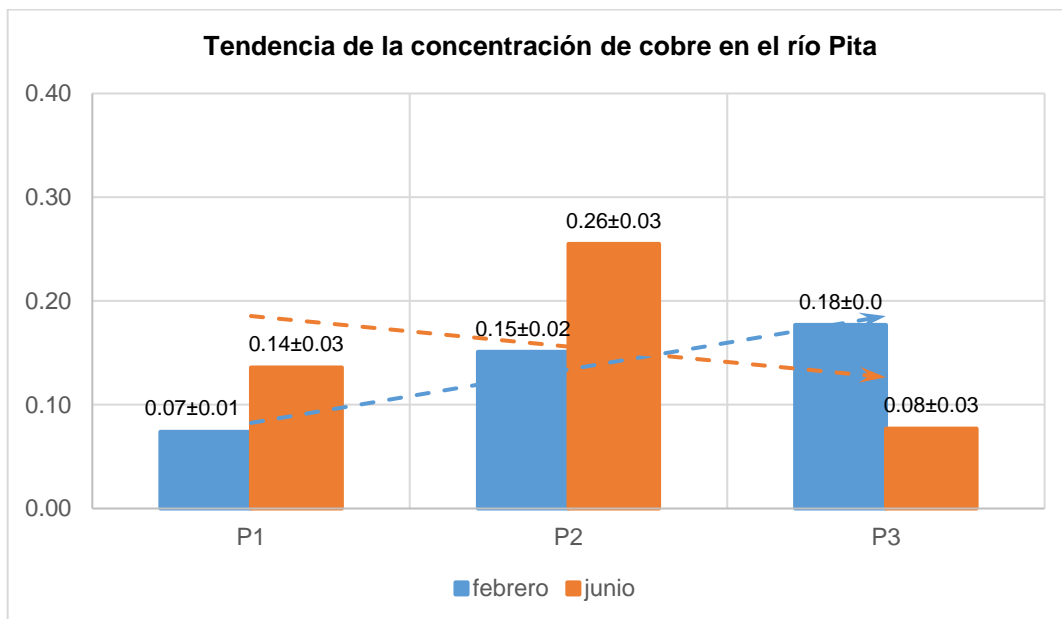


Figura 45. Tendencia de la concentración de cobre en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de cobre en el río Pita en el mes de febrero tiende a aumentar, mientras que en junio tiende a disminuir. Aquí al parecer el efecto del pH juega un papel fundamental, el pH en el mes de febrero fue ligeramente menor al mes de junio; la solubilidad del cobre aumenta en un medio ácido, esto hace que más especies orgánicas e inorgánicas de este metal estén presentes conforme aumenta la acidez.

3.10.4 Tendencia estadística del zinc en el río Pita.

Las concentraciones de zinc (mg/L) en el río Pita y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 44 y 45 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de zinc en el río Pita durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 46.

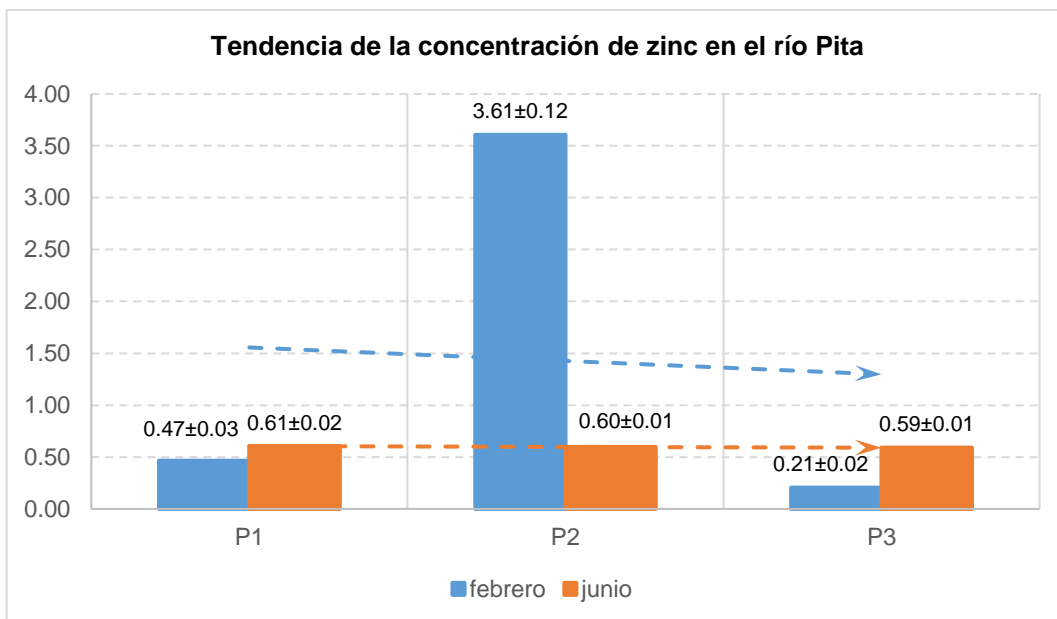


Figura 46. Tendencia de la concentración de zinc en el río Pita
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Las concentraciones de zinc en el río Pita se mantienen estables en las dos épocas del año, a excepción de la muestra del punto 2 en el mes de febrero, esto podría deberse a que cerca de este punto de muestreo existe una hacienda ganadera, donde parte de los residuos fecales del ganado podrían haber sido descargados cerca a este punto.

El zinc es un mineral esencial para las funciones metabólicas normales de los bovinos (Mufarregue y Aguilar, 2001).

3.10.5 Tendencia estadística del plomo en el río Cutuchi.

Las concentraciones de plomo ($\mu\text{g/L}$) en el río Cutuchi y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 34 y 35 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de plomo en el río Cutuchi durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 46.

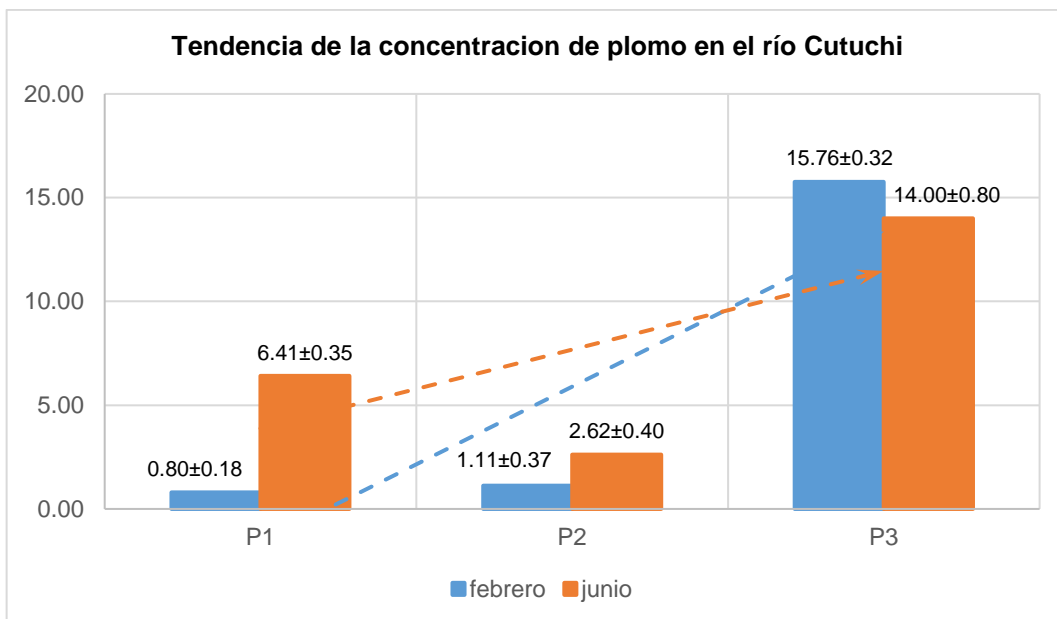


Figura 47. Tendencia de la concentración de plomo en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de plomo en el río Cutuchi tiende a aumentar en las dos épocas del año. Esto es atribuible a que en este río, conforme se sigue el curso aguas abajo, van aumentando las actividades industriales, domésticas y sus respectivas descargas. De hecho, muy cerca al punto 3 de muestreo se encuentra una mina donde se explotan materiales pétreos para construcción.

3.10.6 Tendencia estadística del cadmio en el río Cutuchi.

Las concentraciones de cadmio ($\mu\text{g/L}$) en el río Cutuchi y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 38 y 39 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de plomo en el río Cutuchi durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 48.

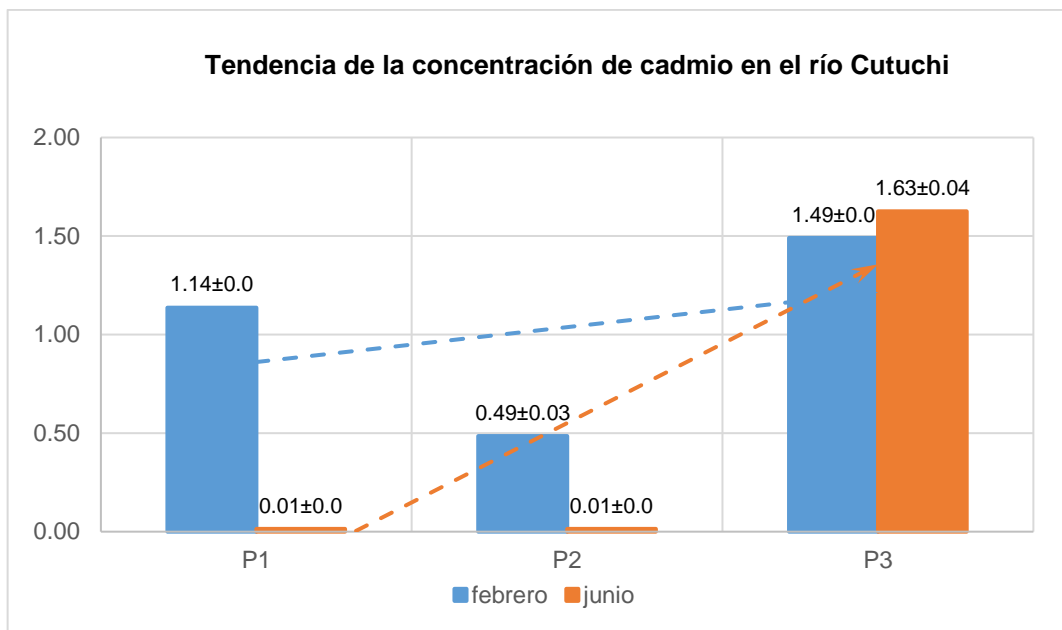


Figura 48. Tendencia de la concentración de cadmio en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Este caso es muy parecido a lo que sucede con el plomo en el río Cutuchi, donde la concentración de cadmio va aumentando conforme se sigue el curso aguas abajo.

3.10.7 Tendencia estadística del cobre en el río Cutuchi.

Las concentraciones de cobre (mg/L) en el río Cutuchi y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 42 y 43 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de cobre en el río Cutuchi durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 49.

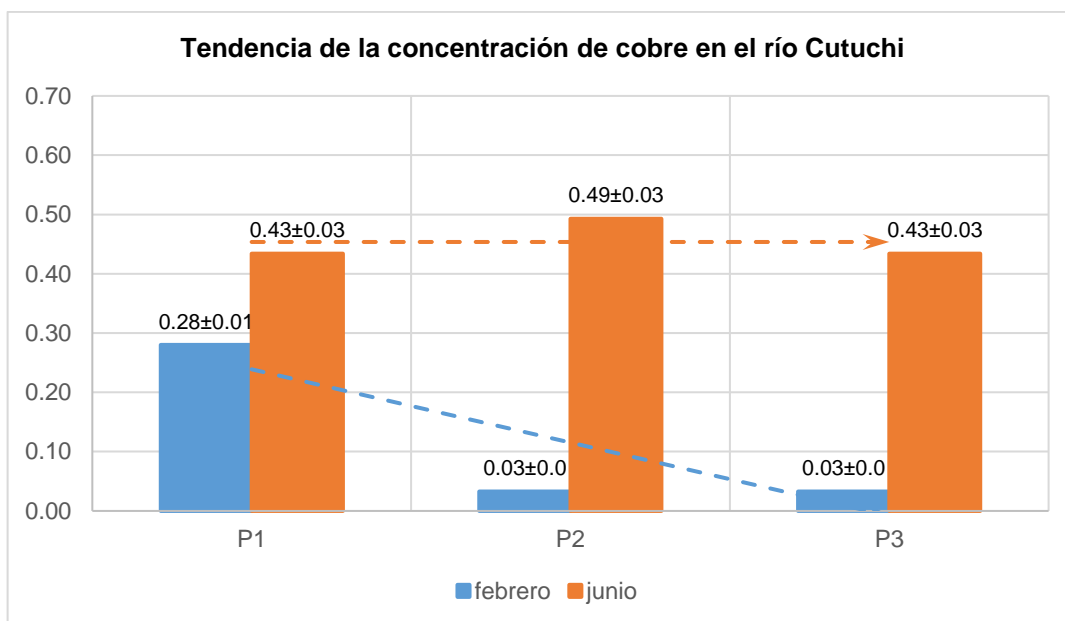


Figura 49. Tendencia de la concentración de cobre en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de cobre en el río Cutuchi en el mes de junio tiende a permanecer estable sin mayor variación, sin embargo en el mes de febrero se aprecia un decremento en la concentración, sobre todo en los puntos 2 y 3 del muestreo, mientras que el punto 1 presentó una concentración mayor; esto podría ser achacable a que dicho punto está muy cerca de un puente por donde circulan automotores, los cuales dejan en su tránsito residuos entre ellos metálicos productos del desgaste de los automotores; la calzada de este puente en época invernal escurre estos residuos cerca al primer punto de muestreo en el río Cutuchi.

3.10.8 Tendencia estadística del zinc en el río Cutuchi.

Las concentraciones de zinc (mg/L) en el río Cutuchi y su correspondiente arreglo combinatorio se muestran en las tablas 46 y 47 respectivamente, en el apartado Anexos.

La tendencia en la concentración determinada de zinc en el río Cutuchi durante los meses de febrero y junio se indican en la figura 50.

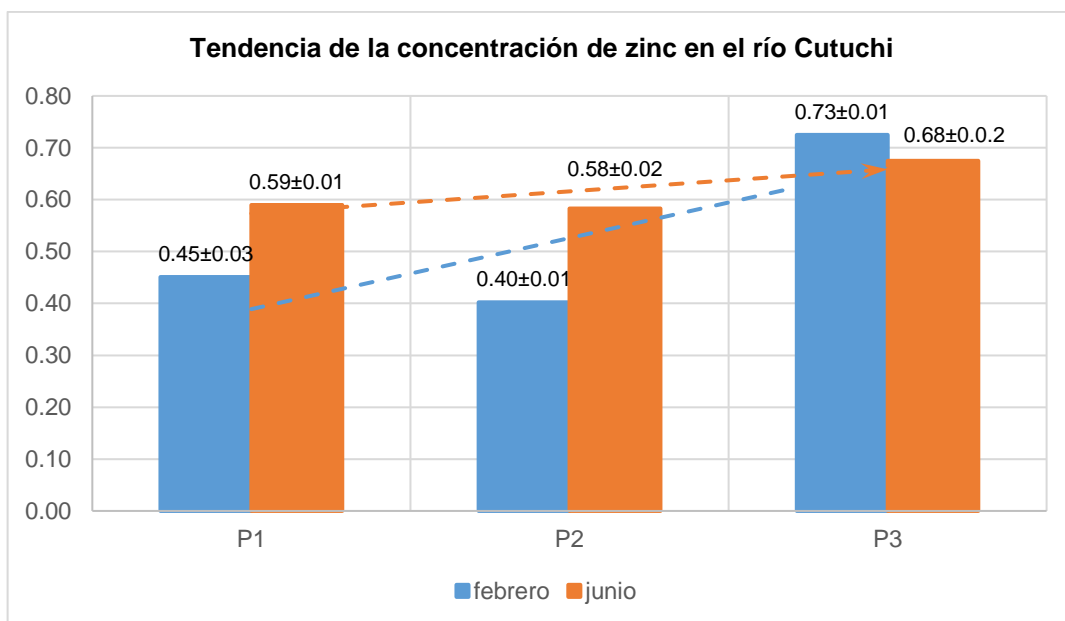


Figura 50. Tendencia de la concentración de zinc en el río Cutuchi
Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

La concentración de zinc en el río Cutuchi tiende a aumentar ligeramente. Sin embargo en el mes de febrero, el punto 3 presentó una concentración más alta con respecto al mes de junio y a los otros puntos, esto puede ser imputable al mayor caudal que se halla en época de invierno.

3.11 Resultados del ANOVA

Las tablas resumen para cada metal por río estudiado, se encuentran en el apartado Anexos, de la tabla 48 a la 55.

La tabla 22 muestra un compendio de las F calculadas para cada caso, y la contrastación con la F tabulada.

Tabla 22. Prueba de Fisher calculada y tabulada

Metal	F* Calculada		F* Tabulada	Diferencia Significativa
	Rio Pita	Rio Cutuchi		
Pb	0,0539	0,0059	3,6823	NO
Cd	0,0286	0,0148		NO
Zn	0,0211	0,4502		NO
Cu	0,0031	0,0752		NO

* estadístico F

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Con el análisis ANOVA se determina si las medias son semejantes o diferentes al concluir el tratamiento; para este caso, la prueba de Fisher F tabulada es igual 3.6823, y en todos los casos la prueba de Fisher calculada es menor a la F tabulada; por lo tanto los tratamientos afectan de manera similar a las medias, en otras palabras, no existen diferencias significativas en las concentraciones de metales (Pb, Cd, Zn y Cu) medidas tanto en febrero como en junio, lo que indica que el cambio de estación no afecta a la concentración general de los metales en cuestión, tanto en el río Pita como en el río Cutuchi, a pesar de que existen ligeras variaciones en otros parámetros fisicoquímicos como son el pH, conductividad eléctrica y temperatura.

CONCLUSIONES

- La concentración de plomo medida por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito en el río Pita presentó un comportamiento dinámico, donde tiende a disminuir en época invernal y a incrementarse en época de verano, a su vez el cadmio medido con la misma técnica, muestra un comportamiento lineal sin variaciones considerables en las dos épocas con respecto a su concentración; por otro lado, la concentración de plomo medida por espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito en el río Cutuchi presentó un ligero incremento conforme la muestra es tomada aguas abajo con respecto de la anterior, este patrón se repite en las dos épocas del año. La concentración de cadmio en el río Cutuchi es mayor en época invernal, posiblemente a que en existe más caudal que pueda solubilizar más sales de cadmio de las rocas volcánicas.
- El pH medido en campo tiende a incrementarse en los dos ríos en la época de verano, esto es atribuible a que en verano disminuyen los caudales de los ríos y de igual manera los iones hidronios, causantes de la acidez en el agua. La temperatura por su lado disminuyó en el muestreo del mes de junio, debido a que el mismo se lo realizó durante las primeras horas de la mañana. Las conductividades medidas en los dos ríos fueron menores en junio, esto se puede atribuir por un lado al bajo caudal en el verano y a que la conductividad está en función de la temperatura, con temperaturas bajas las interacciones entre iones es de igual manera baja, comparándolas con interacciones a temperaturas más altas.
- La concentración de zinc medida por espectroscopia de absorción atómica con llama en el río Pita durante el mes de febrero presentó fluctuaciones considerables entre los puntos de muestreo, esto es achacable al mayor flujo de agua en el cauce que hace que se remuevan más sales de zinc del lecho acuático, durante el mes de junio la concentración de este metal se mantuvo estable debido al bajo caudal del río. En el río Cutuchi, las concentraciones de zinc se mantienen estables en todos los puntos de muestreo en las dos épocas. El cobre de igual manera no presenta mayor variación en su concentración, tanto en el río Pita, como el Cutuchi en las dos épocas. Con las concentraciones medidas de Zn y Cu por AA-llama es complejo establecer una dinámica de concentración, debido a la sensibilidad de la técnica.
- Mediante el ANOVA se determinó que las concentraciones de todos los metales medidos en las dos épocas del año, no son significativamente diferentes entre sí, las fluctuaciones de concentraciones metálicas en general se mantienen estables a través del tiempo.

- El río Pita, en la zona del muestreo, contrastado con la normativa pertinente y vigente, cumple con los requisitos mínimos para el fin que se le ha atribuido, ser fuente de agua para consumo de una parte de la ciudad de Quito. En el río Cutuchi no cumplen con una sola normativa contrastada los parámetros plomo, cobre y zinc, sin embargo cumplen todos los parámetros con las otras normativas utilizadas, incluso las extranjeras.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda el uso de la metodología de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito para el análisis de zinc y cobre, o en su defecto el uso de otra metodología que permita obtener límites de cuantificación más bajos de los que ofrece la espectroscopia de absorción atómica de llama.
- Se sugiere incrementar la elaboración de la línea base fisicoquímica de los ríos Pita y Cutuchi en las cercanías de los puntos de muestreo usados para esta investigación, como son el resto de metales cuantificables y controlados por las normativa oficial, así como también parámetros fisicoquímicos como nitritos, sulfatos, fosfatos, fluoruros; y parámetros microbiológicos.
- Se invita a ampliar la zona de muestreo, para obtener una línea base más integral y sistemática.

BIBLIOGRAFÍA

- Albert, L. A. (1997). *Introducción a la Toxicología Ambiental*. Editorial Ecotol. Motepec. Estado de México. México.
- Anton Paar. (2016). *Instruction Manual. Multiwave GO*. Software Version 1.20. [CD-ROM]. Graz. Austria. Anton Paar.
- APHA, AWWA, WEF. (2012). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition*. Washington. E.U.A.
- Bustos, A, F. (2010). *Manual de Gestión y Control Ambiental*. R. N. Industria Gráfica. Ecuador.
- Consejo de la Union Europea. (1998). *Directiva 98/83/ce del consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano*. L330/32. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=ES>
- Domenech, X. (1995). *Química de la Hidrosfera*. Madrid. Miraguano Ediciones.
- Duroujeanni, A. (1999). La dinámica del desarrollo sustentable y sostenible. CEPAL. Congreso Venezuela.
- EPA 816-F-09-004. (2009). *National Primary Drinking Water regulations*. Estados Unidos.
- EPA Method 3015A. (2007). *Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts*. Revision 1. Estados Unidos.
- EPA Method 7000B. (2007). *Flame Atomic Absorption Spectrophotometry*. Revision 2. Estados Unidos.
- EPA Method 7010. (2007). *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry*. Revision 0. Estados Unidos.
- EPMAPS. (2016). *Captación*. Consultado el 04 de diciembre de 2016 en <http://www.aguaquito.gob.ec/captacion-0>
- FAO. (2017). *Gestión de Cuencas hidrográficas*. Consultado el 31 de octubre de 2017 en <http://www.fao.org/sustainable-forest-management/toolbox/modules/watershed-management/basic-knowledge/es/>
- Harris, D, C. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. 3ra edición. Barcelona. España. Reverte.
- Huertas, D. (2014). *Análisis de la calidad de agua del río Cutuchi con base a variables físico-químicas y macroinvertebrados acuáticos*. (Tesis de grado).

- INEN. Instituto Nacional de Normalización. (1998). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2176:1998. *Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Técnicas de Muestreo*. Primera Edición.
- INEN. Instituto Nacional de Normalización. (2000). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2226:2000. *Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Diseño de los Programas de Muestreo*. Primera Edición.
- INEN. Instituto Nacional de Normalización. (2013). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169:2013. *Agua. Calidad del Agua. Muestreo. Manejo y Conservación de Muestras*. Primera Revisión.
- INEN. Instituto Nacional de Normalización. (2014). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108. *Agua Potable. Requisitos*. Quinta Revisión.
- Jácome, M, F. (2009). *Guía Interpretativa del Parque Nacional Cotopaxi*. Ministerio de Turismo. Quito. Ecuador.
- Kuehl, R. (2001). *Diseño de Experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. 2da edición. Thompson Editores, S.A de C.V. México. D.F.
- Larrea, M, Cortez, S. (2008). *Derecho Ambiental Ecuatoriano*. Ediciones Legales EDLE S.A. Quito. Ecuador.
- Miller, N.J; Miller, J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ta edición. Pearson Educación, S.A. Madrid. España.
- Ministerio de Turismo del Ecuador. (2009). *Guía Interpretativa del Parque Nacional Cotopaxi*. Consultado el 05 de diciembre de 2016 en <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/07/Parque-Nacional-Cotopaxi.pdf>
- Mufarregue, D y Aguilar, D. (2001). *Suplementación con Zinc de los bovinos para carne en la provincia de Corrientes*. Recuperado de http://www.produccion-animal.com.ar/suplementacion_mineral/58-suplementacion_con_zinc.pdf
- Muñoz, F. (2011). *Manejo de cuencas hidrográficas tropicales*. CCE-L y UTPL. Segunda edición. Loja. Ecuador.
- Nordberg G. (2001). Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad. En Enciclopedia de la OIT. Enciclopedia de Seguridad y Salud en el Trabajo, (pp 63.1-63.75) INSHT.
- OMS. (2017). *Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas*. Recuperado de http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/es/
- Rodier, Legube, Merlet. (2011). *Análisis del Agua*. 9na edición. Ediciones Omega, S.A. Barcelona. España.
- Romo, L, A. (1973). *Métodos de Experimentación Científica*. Universidad Central del Ecuador. Editorial Universitaria. Quito. Ecuador.

- Santillán, J. L. (2003). *Cálculos Químicos para la Preparación de Soluciones*. Editorial Trillas, S. A. México D.F. México.
- Sawyer, McCarty, Parkin. (2001). *Química para Ingeniería Ambiental*. 4ta edición. McGraw-Hill. Bogotá. Colombia.
- Schaum, D. (2014). *Teoría y Problemas de Química General*. 9na edición. McGraw-Hill de México.
- SENAGUA. (2011). *Avances en la implementación de la política integral e integrada de los recursos hídricos*. Consultado el 04 de diciembre de 2016 en <http://www.agua.gob.ec/wpcontent/uploads/downloads/2012/08/InformeGestion2010-2011.pdf>
- Sierra, C A. (2011). *Calidad del Agua. Evaluación y diagnóstico*. Universidad de Medellín. Ediciones de la U. Medellín Colombia.
- Skoog, Holler, Nieman. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Madrid. España. McGraw Hill. Quinta Edición.
- Skoog, Holler, Nieman. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Madrid. España. McGraw Hill. Sexta Edición.
- Skoog, West, Holler, Crouch. (2001). *Química Analítica*. México. D.F. McGraw Hill. Séptima Edición.
- Tebbutt, T.H. (1995). *Fundamentos de control de la calidad del agua*. México D.F. Editorial Limusa, S.A.
- Torres, C. (2015). *Estudio da calidad fisicoquímica, microbiológica y biológica en el agua del rio Pita del cantón Rumiñahui*. (Tesis de grado). Recuperado de <http://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/9401/1/UPS-QT07093.pdf>
- Valenzuela, C. (1999). *Introducción a la Química Inorgánica*. McGraw-Hill. Madrid España.
- Welz, B; Sperling, M. (1999). *Atomic absorption spectrometry*. Federal Republic of Germany. Wiley-VCH.
- Yáñez, E y Vásquez, R. (2015). *Caracterización de los parámetros físicos y químicos de los efluentes de agua al río Cutuchi en el sector Lasso cantón Latacunga provincia Cotopaxi, periodo 2015*. Recuperado de <http://repositorio.utc.edu.ec/bitstream/27000/2768/1/T-UTC-00305.pdf>

ANEXOS

Tabla 23. Datos *in-situ* en el mes de febrero.

Río	Punto de Muestreo	pH			Temperatura (°C)			Conductividad a 20°C (µS/cm)		
		L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ
PITA	PI1	7.61	7.62	0.03	10.3	10.2	0.1	171.6	171.0	0.9
		7.60			10.2			171.5		
		7.66			10.2			170.0		
	PI2	7.83	7.84	0.03	10	10.1	0.1	177.2	176.5	0.9
		7.88			10.1			175.4		
		7.82			10.1			176.8		
	PI3	8.09	8.04	0.04	10.8	10.7	0.1	174.7	175.4	0.8
		8.03			10.8			175.3		
		8.01			10.6			176.2		
CUTUCHI	CU1	7.89	7.84	0.04	13.1	13.1	0.1	90.7	90.5	0.5
		7.81			13.1			90.9		
		7.82			13.2			89.9		
	CU2	7.93	7.90	0.03	13.8	13.7	0.1	88.8	89.6	0.8
		7.88			13.6			90.4		
		7.89			13.7			89.5		
	CU3	7.86	7.88	0.02	13.7	13.7	0.1	91.3	90.6	0.7
		7.88			13.6			89.9		
		7.89			13.7			90.7		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 24. Datos *in-situ* en el mes de junio.

Río	Punto de Muestreo	pH			Temperatura (°C)			Conductividad a 20°C (µS/cm)		
		L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ
PITA	PI1	7.93	7.91	0.03	12.5	12.4	0.1	136.6	135.9	0.7
		7.88			12.3			135.2		
		7.92			12.4			135.9		
	PI2	8.25	8.22	0.03	9.1	8.9	0.2	140.0	139.3	0.7
		8.19			8.8			139.2		
		8.23			8.8			138.6		
	PI3	8.33	8.32	0.03	8.4	8.6	0.2	141.9	141.3	0.7
		8.29			8.6			141.5		
		8.35			8.7			140.5		
CUTUCHI	CU1	8.20	8.25	0.04	12.0	11.9	0.1	82.8	81.9	0.8
		8.27			11.8			81.3		

		8.28			11.8			81.5		
CU2		8.19	8.16	0.03	12.0	12.0	0.1	82.5	82.1	0.9
		8.13			11.9			82.7		
		8.15			12.0			81.0		
CU3		8.18	8.21	0.03	10.6	10.5	0.1	82.9	82.7	0.4
		8.24			10.5			83.0		
		8.20			10.5			82.3		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 25. Curvas de calibración para plomo

C (µg/L) Pb	Absorbancias	
	Febrero	Junio
1	0,016	0.018
4	0,069	0.061
8	0,126	0.118
16	0,253	0.236

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 26. Curvas de calibración para cadmio

C (µg/L) Cd	Absorbancias	
	Febrero	Junio
0.15	0.011	0.013
0.5	0.042	0.036
1	0.082	0.071
2	0.168	0.145

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 27. Curvas de calibración para cobre

C (mg/L) Cu	Absorbancias	
	Febrero	Junio
0.05	0.006	0.007
0.1	0.019	0.012
0.5	0.100	0.045
1	0.197	0.086
2	0.387	0.172

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 28. Curvas de calibración para zinc

C (mg/L) Zn	Absorbancias	
	Febrero	Junio
0.025	0.015	0.016
0.1	0.067	0.065
0.2	0.122	0.133
0.3	0.187	0.194

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 29. Lecturas obtenidas para plomo y cadmio por AA-horno de grafito

RÍO	Punto de Muestreo	PLOMO (µg/L)						CADMIO (µg/L)					
		Febrero			Junio			Febrero			Junio		
		L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ
PITA	PI1	3.344			0.414			0.320			0.495		
		3.025	3.025	0.32	0.414	0.414	0.00	0.320	0.300	0.035	0.495	0.495	0.00
		2.707			0.414			0.260			0.495		
	PI2	6.847			0.069			0.201			0.495		
		3.981	5.786	1.57	0.069	0.184	0.20	0.201	0.201	0.000	0.495	0.518	0.04
		6.529			0.414			0.201			0.565		
	PI3	0.478			1.103			0.320			0.565		
		0.478	0.478	0.00	2.828	2.253	1.00	0.379	0.340	0.034	0.635	0.612	0.04
		0.478			2.828			0.320			0.635		
CUTUCHI	CU1	0.478			1.793			0.379			0.007		
		0.159	0.265	0.18	2.483	2.138	0.35	0.379	0.379	0.000	0.000	0.005	0.00
		0.159			2.138			0.379			0.007		
	CU2	0.159			1.103			0.201			0.007		
		0.796	0.371	0.37	0.414	0.873	0.40	0.142	0.162	0.034	0.000	0.005	0.00
		0.159			1.103			0.142			0.007		
	CU3	4.936			5.586			0.497			0.565		
		5.255	5.255	0.32	4.207	4.667	0.80	0.497	0.497	0.000	0.495	0.542	0.04
		5.573			4.207			0.497			0.565		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 30. Lecturas obtenidas para zinc y cobre por AA-llama

RÍO	Punto de Muestreo	ZINC (mg/L)						COBRE (mg/L)					
		Febrero			Junio			Febrero			Junio		
		L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ	L	\bar{X}	σ
PITA	PI1	0.174	0.155	0.03	0.189	0.202	0.02	0.008	0.025	0.01	0.065	0.045	0.03
		0.166			0.228			0.033			0.065		
		0.126			0.189			0.033			0.006		
	PI2	1.132	1.202	0.12	0.197	0.199	0.01	0.033	0.050	0.02	0.065	0.085	0.03
		1.343			0.212			0.059			0.065		
		1.132			0.189			0.059			0.125		
	PI3	0.077	0.069	0.02	0.197	0.197	0.01	0.059	0.059	0.00	0.065	0.026	0.03
		0.045			0.204			0.059			0.006		
		0.085			0.189			0.059			0.006		
CUTUCHI	CU1	0.150	0.150	0.03	0.204	0.197	0.01	0.085	0.093	0.01	0.125	0.145	0.03
		0.118			0.197			0.085			0.184		
		0.183			0.189			0.110			0.125		
	CU2	0.126	0.134	0.01	0.197	0.194	0.02	0.011	0.011	0.00	0.184	0.164	0.03
		0.134			0.174			0.011			0.125		
		0.142			0.212			0.011			0.184		
	CU3	0.231	0.242	0.01	0.204	0.225	0.02	0.011	0.011	0.00	0.125	0.145	0.03
		0.247			0.220			0.011			0.125		
		0.247			0.251			0.011			0.184		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 31. Recuperaciones de metales en los ríos Pita y Cutuchi

RÍO	Plomo (µg/L)			Cadmio (µg/L)			Cobre (mg/L)			Zinc (mg/L)		
	Concentración obtenida	Spike en pto 1	% Recuperación	Concentración obtenida	Spike en pto 1	% Recuperación	Concentración obtenida	Spike en pto 1	% Recuperación	Concentración obtenida	Spike en pto 2	% Recuperación
PITA	6,979	6	109,4	1,661	1	116,6	0,725	0,75	95,5	0,232	0,2	95,8
	6,979		109,4	1,661		116,6	0,772		101,7	0,233		96,3
	6,841		107,1	1,703		120,8	0,808		106,5	0,227		93,3
CUTUCHI	7,393		116,3	1,605		111,0	0,749		98,7	0,227		93,3
	7,393		116,3	1,647		115,2	0,796		104,9	0,227		93,3
	7,324		115,2	1,675		118,0	0,772		101,7	0,225		92,3

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 32. Concentraciones de plomo en el río Pita

Tratamientos	Concentraciones de plomo en río Pita			Σ	\bar{x}	σ
	I	II	III			
M1P1	3,344	3,025	2,707	9,08	3,03	0,32
M1P2	6,847	3,981	6,529	17,36	5,79	1,57
M1P3	0,478	0,478	0,478	1,43	0,48	0,00
M2P1	0,414	0,414	0,414	1,24	0,41	0,00
M2P2	0,069	0,069	0,414	0,55	0,18	0,20
M2P3	1,103	2,828	2,828	6,76	2,25	1,00
Σ	12,26	10,80	13,37	36,42		
\bar{x}	2,04	1,80	2,23			
σ	2,63	1,67	2,40			
Σ2	150,19	116,53	178,76			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 33. Arreglo Combinatorio para plomo en el río Pita

	Arreglo Combinatorio - Plomo - Río Pita				Σ	\bar{x}	σ
	Mes	Puntos de Muestreo					
		P1	P2	P3			
febrero	M1	9,08	17,36	1,43	27,87	9,29	7,964
junio	M2	1,24	0,55	6,76	8,55	2,85	3,402
	Σ	10,32	17,91	8,19	36,42		
	\bar{x}	5,16	8,95	4,10			
	σ	5,54	11,88	3,77			
	Σ2	106,46	320,73	67,13			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 34. Concentraciones de plomo en el río Cutuchi

Concentraciones de plomo en río Cutuchi						
Tratamientos	I	II	III	Σ	\bar{x}	σ
M1P1	0,478	0,159	0,159	0,80	0,27	0,18
M1P2	0,159	0,796	0,159	1,11	0,37	0,37
M1P3	4,936	5,255	5,573	15,76	5,25	0,32
M2P1	1,793	2,483	2,138	6,41	2,14	0,35
M2P2	1,103	0,414	1,103	2,62	0,87	0,40
M2P3	5,586	4,207	4,207	14,00	4,67	0,80
Σ	14,06	13,31	13,34	40,71		
\bar{x}	2,34	2,22	2,22			
σ	2,34	2,13	2,23			
$\Sigma 2$	197,54	177,26	177,93			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 35. Arreglo Combinatorio para plomo en el río Cutuchi

Arreglo combinatorio - Plomo - Río Cutuchi							
		Puntos de Muestreo					
	Mes	P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	0,80	1,11	15,76	17,67	5,89	8,55
junio	M2	6,41	2,62	14,00	23,03	7,68	5,79
	Σ	7,21	3,73	29,76	40,71		
	\bar{x}	3,61	1,87	14,88			
	σ	3,97	1,06	1,25			
	$\Sigma 2$	51,98	13,94	885,90			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 36. Concentraciones de cadmio en el río Pita

Concentraciones de cadmio en río Pita						
Tratamientos	I	II	III	Σ	\bar{x}	σ
M1P1	0,320	0,320	0,260	0,90	0,30	0,03
M1P2	0,201	0,201	0,201	0,60	0,20	0,00
M1P3	0,320	0,379	0,320	1,02	0,34	0,03
M2P1	0,495	0,495	0,495	1,49	0,50	0,00
M2P2	0,495	0,495	0,565	1,56	0,52	0,04
M2P3	0,565	0,635	0,635	1,84	0,61	0,04
Σ	2,40	2,53	2,48	7,40		
\bar{x}	0,40	0,42	0,41			
σ	0,14	0,15	0,18			
$\Sigma 2$	5,74	6,38	6,13			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 37. Arreglo Combinatorio para cadmio en el río Pita

Arreglo combinatorio - Cadmio - Río Pita							
		Puntos de Muestreo					
	Mes	P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	0,90	0,60	1,02	2,52	0,84	0,21
junio	M2	1,49	1,56	1,84	4,88	1,63	0,19
	Σ	2,39	2,16	2,85	7,40		
	\bar{x}	1,19	1,08	1,43			
	σ	0,41	0,67	0,58			
	$\Sigma 2$	5,69	4,66	8,15			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 38. Concentraciones de cadmio en el río Cutuchi

Concentraciones de cadmio en río Cutuchi							
Tratamientos	I	II	III	Σ	\bar{x}	σ	
M1P1	0,379	0,379	0,379	1,14	0,38	0,00	
M1P2	0,201	0,142	0,142	0,49	0,16	0,03	
M1P3	0,497	0,497	0,497	1,49	0,50	0,00	
M2P1	0,007	0,000	0,007	0,01	0,00	0,00	
M2P2	0,007	0,000	0,007	0,01	0,00	0,00	
M2P3	0,565	0,495	0,565	1,63	0,54	0,04	
	Σ	1,66	1,51	1,60	4,77		
	\bar{x}	0,28	0,25	0,27			
	σ	0,24	0,23	0,25			
	$\Sigma 2$	2,74	2,29	2,55			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 39. Arreglo Combinatorio para cadmio en el río Cutuchi

Arreglo combinatorio - Cadmio - Río Cutuchi							
		Puntos de Muestreo					
	Mes	P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	1,14	0,49	1,49	3,11	1,04	0,51
junio	M2	0,01	0,01	1,63	1,65	0,55	0,93
	Σ	1,15	0,50	3,12	4,77		
	\bar{x}	0,58	0,25	1,56			
	σ	0,79	0,33	0,09			
	$\Sigma 2$	1,32	0,25	9,71			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 40. Concentraciones de cobre en el río Pita

Concentraciones de cobre en río Pita				Σ	\bar{x}	σ
Tratamientos	I	II	III			
M1P1	0,008	0,033	0,033	0,07	0,02	0,01
M1P2	0,033	0,059	0,059	0,15	0,05	0,02
M1P3	0,059	0,059	0,059	0,18	0,06	0,00
M2P1	0,065	0,065	0,006	0,14	0,05	0,03
M2P2	0,065	0,065	0,125	0,26	0,09	0,03
M2P3	0,065	0,006	0,006	0,08	0,03	0,03
Σ	0,30	0,29	0,29	0,87		
\bar{x}	0,05	0,05	0,05			
σ	0,02	0,02	0,04			
$\Sigma 2$	0,09	0,08	0,08			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 41. Arreglo Combinatorio para cobre en el río Pita

Arreglo combinatorio - Cobre - Río Pita				Σ	\bar{x}	σ	
	Puntos de Muestreo						
Mes	P1	P2	P3				
febrero	M1	0,07	0,15	0,18	0,40	0,13	0,05
junio	M2	0,14	0,26	0,08	0,47	0,16	0,09
	Σ	0,21	0,41	0,25	0,87		
	\bar{x}	0,11	0,20	0,13			
	σ	0,04	0,07	0,07			
	$\Sigma 2$	0,04	0,16	0,06			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 42. Concentraciones de cobre en el río Cutuchi

Concentraciones de cobre en río Cutuchi				Σ	\bar{x}	σ
Tratamientos	I	II	III			
M1P1	0,085	0,085	0,110	0,28	0,09	0,01
M1P2	0,011	0,011	0,011	0,03	0,01	0,00
M1P3	0,011	0,011	0,011	0,03	0,01	0,00
M2P1	0,125	0,184	0,125	0,43	0,14	0,03
M2P2	0,184	0,125	0,184	0,49	0,16	0,03
M2P3	0,125	0,125	0,184	0,43	0,14	0,03
Σ	0,54	0,54	0,63	1,71		
\bar{x}	0,09	0,09	0,10			
σ	0,07	0,07	0,08			
$\Sigma 2$	0,29	0,29	0,39			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 43. Arreglo Combinatorio para cobre en el río Cutuchi

Arreglo combinatorio - Cobre - Río Cutuchi							
		Puntos de Muestreo					
Mes		P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	0,28	0,03	0,03	0,35	0,12	0,14
junio	M2	0,43	0,49	0,43	1,36	0,45	0,03
	Σ	0,71	0,53	0,47	1,71		
	\bar{x}	0,36	0,26	0,23			
	σ	0,11	0,33	0,28			
	$\Sigma 2$	0,51	0,28	0,22			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 44. Concentraciones de zinc en el río Pita

Concentraciones de zinc en el río Pita						
Tratamientos	I	II	III	Σ	\bar{x}	σ
M1P1	0,174	0,166	0,126	0,47	0,16	0,03
M1P2	1,132	1,343	1,132	3,61	1,20	0,12
M1P3	0,077	0,045	0,085	0,21	0,07	0,02
M2P1	0,189	0,228	0,189	0,61	0,20	0,02
M2P2	0,197	0,212	0,189	0,60	0,20	0,01
M2P3	0,197	0,204	0,189	0,59	0,20	0,01
	Σ	1,97	2,20	1,91	6,07	
	\bar{x}	0,33	0,37	0,32		
	σ	0,40	0,48	0,40		
	$\Sigma 2$	3,87	4,83	3,65		

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 45. Arreglo Combinatorio para zinc en el río Pita

Arreglo combinatorio - Zinc - Río Pita							
		Puntos de Muestreo					
Mes		P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	0,47	3,61	0,21	4,28	1,43	1,89
junio	M2	0,61	0,60	0,59	1,79	0,60	0,01
	Σ	1,07	4,21	0,80	6,07		
	\bar{x}	0,54	2,10	0,40			
	σ	0,10	2,13	0,27			
	$\Sigma 2$	1,15	17,68	0,64			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 46. Concentraciones de zinc en el río Cutuchi

Concentraciones de zinc en río Cutuchi						
Tratamientos	I	II	III	Σ	\bar{x}	σ
M1P1	0,150	0,118	0,183	0,45	0,15	0,03
M1P2	0,126	0,134	0,142	0,40	0,13	0,01
M1P3	0,231	0,247	0,247	0,73	0,24	0,01
M2P1	0,204	0,197	0,189	0,59	0,20	0,01
M2P2	0,197	0,174	0,212	0,58	0,19	0,02
M2P3	0,204	0,220	0,251	0,68	0,23	0,02
Σ	1,11	1,09	1,22	3,43		
\bar{x}	0,19	0,18	0,20			
σ	0,04	0,05	0,04			
$\Sigma 2$	1,24	1,19	1,50			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 47. Arreglo Combinatorio para zinc en el río Cutuchi

Arreglo combinatorio - Zinc - Río Cutuchi							
		Puntos de Muestreo					
	Mes	P1	P2	P3	Σ	\bar{x}	σ
febrero	M1	0,45	0,40	0,73	1,58	0,53	0,17
junio	M2	0,59	0,58	0,68	1,85	0,62	0,05
	Σ	1,04	0,99	1,40	3,43		
	\bar{x}	0,52	0,49	0,70			
	σ	0,10	0,13	0,04			
	$\Sigma 2$	1,08	0,97	1,96			

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 48. Análisis de Varianza - Plomo - Río Pita

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,5559	2	0,2779	0,0539	0,9477	3,6823
Dentro de los grupos	77,3651	15	5,1577			
Total	77,9210	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 49. Análisis de Varianza - Cadmio - Río Pita

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0014	2	0.0007	0.0286	0.9719	3.6823
Dentro de los grupos	0.3709	15	0.0247			
Total	0.3723	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 50. Análisis de Varianza - Zinc - Río Pita

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0078	2	0.0039	0.0211	0.9791	3.6823
Dentro de los grupos	2.7570	15	0.1838			
Total	2.7648	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 51. Análisis de Varianza - Cobre - Río Pita

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6.33E-06	2	3.17E-06	0.0031	0.9969	3.6823
Dentro de los grupos	0.0155	15	0.00104			
Total	0.0155	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 52. Análisis de Varianza - Plomo - Río Cutuchi

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0590	2	0.0295	0.0059	0.9941	3.6823
Dentro de los grupos	75.0351	15	5.0023			
Total	75.0942	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 53. Análisis de Varianza - Cadmio - Río Cutuchi

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0017	2	0.0009	0.0148	0.9853	3.6823
Dentro de los grupos	0.8727	15	0.0582			
Total	0.8744	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 54. Análisis de Varianza - Zinc - Río Cutuchi

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0017	2	0.0009	0.4502	0.6458	3.6823
Dentro de los grupos	0.0287	15	0.0019			
Total	0.0304	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017

Tabla 55. Análisis de Varianza - Cobre - Río Cutuchi

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0008	2	0.0004	0.0752	0.9279	3.6823
Dentro de los grupos	0.0782	15	0.0052			
Total	0.0789	17				

Fuente y Elaborado por: Gómez, Alvaro. 2017