



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

ÁREA TÉCNICA
TÍTULO DE INGENIERO EN GEOLOGÍA Y MINAS

**Determinación de metales pesados en muestras de aguas, en el sector
Puyango**

TRABAJO DE TITULACIÓN.

AUTOR: Tapia Tapia, Angel Geovanny

DIRECTOR: Manrique Carreño, John Luis, M.Sc.

LOJA – ECUADOR

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>

2018

APORBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

M.Sc.

John Luis Manrique Carreño.

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: Determinación de metales pesados en muestra de aguas, en el sector Puyango, realizado por Tapia Tapia Angel Geovanny, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, marzo de 2018

f).....

DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo Tapia Tapia Angel Geovanny declaro ser autor del presente trabajo de titulación: Determinación de metales pesados en muestra de aguas, en el sector Puyango de la titulación Geología y Minas, siendo el MSc. John Luis Manrique Carreño 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 en el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f.....
Autor: Tapia Tapia Angel Geovanny.
Cédula: 1105034555

DEDICATORIA

Primeramente dedico Dios, quien me ha dado fortaleza para seguir a delante, por haberme dado una segunda oportunidad de vivir, por ser quien escuchó mis plegarias y suplicas en los momentos difíciles de mi vida.

Como no darles gracias a mis amados padres José, y Rosa, quienes me han sabido formar con buenos sentimientos, hábitos, ética y valores, por ser un apoyo incondicional en todos los aspectos de mi vida, por siempre apoyarme durante la tormenta.

A mis hermanos, Stalin, Darwin, Silvana, Carlos, Karina, y sobrinos, Charly, Kevin, José, Nayara, Isabela, Darwin Javier, por ser mi motivación e inspiración siendo quienes me impulsan seguir a delante, en búsqueda de mi desarrollo personal y profesional.

A una parte de mi vida, que llegó en momentos difíciles a llenarme de amor, paz, y fuerza, quien de ahora en adelante será el motor de mi existencia, será por quién luchare y seguiré a delante a ti hija mía Ainoha Catalina, dedico este importante logro.

A todos mis grandes amigos y familiares que me apoyaron moralmente y espiritual para yo poder alcanzar una parte de mis metas a todos ellos gracias totales.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por haberme dado una segunda oportunidad de vivir, por demostrarme que el tiempo de la vida es tan corta que en un abrir y cerrar de ojos dejamos de existir, gracias Dios.

Mi agradecimiento especial a la Universidad Técnica Particular de Loja, por ser quien me abrió las puertas para formarme como profesional;

A los ingenieros de la prestigiosa titulación de Geología y Minas, quienes con sus conocimientos e investigaciones, me brindaron enseñanzas en el aula formándome académicamente.

De manera especial al Ingeniero John Manrique director del trabajo de investigación, que con su ayuda, paciencia y dedicación fue posible culminar este trabajo.

A mis compañeros y amigos de carrera con los que he compartido momentos inolvidables, en especial a Cristián, Carolina, Viviana, Gianella, Danny, Olger, Paul, Francisco, con quienes descubrí que las verdaderas amistades siempre estarán en los buenos y malos momentos gracias totales.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

TRABAJO DE TITULACIÓN	i
APORBACIÓN DEL DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORIA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I.....	4
GENERALIDADES	4
1.1. Antecedentes.....	5
1.2. Justificación.....	6
1.3. Objetivos.....	7
1.3.1. Objetivo General.....	7
1.3.2. Objetivos Específicos.	7
CAPÍTULO II.....	8
CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	8
2.1. Localización Geografía.....	9
2.2. Acceso.....	9

2.3. Clima.....	10
2.4. Vegetación.....	10
2.5. Fauna.....	11
2.6. Hidrología.....	11
2.7. Relieve.....	13
CAPÍTULO III.....	14
GEOLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	14
3.1. Geomorfología.....	15
3.2. Contexto Geológico.....	15
3.3. Geología Regional.....	15
3.4. Geología Local.....	18
CAPÍTULO IV.....	19
GEOQUÍMICA DE METALES PESADOS.....	19
4.1. Metales pesados.....	20
4.2. Concentraciones permitidas en aguas.....	22
CAPÍTULO V.....	23
METODOLOGÍA.....	23
5.1. Muestreo.....	24
5.1.1. Envases y preservantes para la recolección de muestras de agua.....	24
5.1.2. Condiciones de preservación y tiempos máximos de almacenamiento.....	25
5.1.2.1. Condiciones de preservación de muestras.....	25
5.1.2.2. Tiempo máximo de almacenamiento entre recolección y análisis.....	26
5.1.3. Toma de muestra in situ.....	27
5.2. Análisis químico por (ICP-AES).....	28
5.2.1. Interferencias espectrales.....	29
5.2.2. Procesamiento de datos estadísticos.....	30

CAPÍTULO VI	31
RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
6.1. Mapa de Muestreo.....	32
6.2. Concentraciones Cobre (Cu).....	33
6.3. Concentraciones de Zinc (Zn).....	36
6.4. Concentraciones de Plomo (Pb).....	39
6.5. Concentraciones de Cromo (Cr).....	42
6.6. Resultados de análisis del pH del área de estudio.....	45
6.7. Coeficiente de correlación.....	47
CONCLUSIONES	51
RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS	56
Anexo I. Socialización del Proyecto de Vinculación “Determinación de metales pesados en muestras de aguas sector Puyango.....	57
Anexo II. Toma de muestras de aguas en la vertiente y en la zona de descargue (Manguera).....	59
Anexo III. Preparación de los Estándares para metales pesados y su respectiva calibración.	60
Anexo IV. Estructuras geológicas.....	61
Anexo V: Datos obtenidos de los análisis de Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), pH y Temperatura tomados in-situ.....	62
Anexo VI: Concentraciones promedio de metales pesados en ríos a nivel mundial por varios autores.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del área de estudio.....	9
Figura 2. Acceso de Loja a Alamor-Puyango	10
Figura 3. Mapa de la red hídrica.	12
Figura 4. Mapa de la Geología Regional de la zona de estudio.	17
Figura 5. Equipo Óptima 83000 ICP - AES Spectrometer.	29
Figura 6. Mapa de puntos de muestreo.....	32
Figura 7. Histograma de frecuencias de Cu.	33
Figura 8. Diagrama de caja y bigotes para Cu.	34
Figura 9. Mapa de concentraciones de Cu.....	35
Figura 10. Histograma de frecuencias de Zn.....	36
Figura 11. Diagrama de caja y bigotes para Zn.....	37
Figura 12. Mapa de concentraciones de Zn.	38
Figura 13. Histograma de frecuencias de Pb.	39
Figura 14. Diagrama de caja y bigotes para Pb.	40
Figura 15. Mapa de concentraciones de Pb.....	41
Figura 16. Histograma de frecuencias de Cr.....	42
Figura 17. Diagrama de caja y bigotes para Cr.	43
Figura 18. Mapa de concentraciones de Cr.....	44
Figura 19. Mapa de pH en las aguas.	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Microcuencas de Puyango.....	13
Tabla 2 Concentraciones permitidas en aguas de metales pesados	22
Tabla 3. Requisitos de tiempo máximo de almacenamiento y condiciones de preservación de muestras.....	26
Tabla 4. Elementos y longitudes de onda.	28
Tabla 5. Estadística de Cu.	33

Tabla 6. Estadística de Zn.	36
Tabla 7. Estadística de Pb	39
Tabla 8. Estadística del Cr.	42
Tabla 9. Datos del pH de las aguas	45
Tabla 10. Coeficiente de correlación de elementos.....	47
Tabla 11. Concentración de metales pesados (mg/L), en muestras de aguas en el sector Puyango.	49

RESUMEN

La presente investigación “Determinación de metales pesados en muestras de aguas, sector Puyango”, promovido por un proyecto de vinculación de la Universidad Técnica Particular de Loja con la sociedad, tiene como objetivo el análisis de las aguas en el sector, con el fin de determinar si existen metales pesados que se encuentren sobre lo que establecen las normas nacionales como internacionales para calidad de agua.

El análisis que se realizó para las 23 muestras de aguas fue la Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES). Con los resultados obtenidos se comprobó la existencia de ciertos metales como: cobre (Cu) y cromo (Cr) que se encuentran bajo lo establecido por las Normas NTE INEN 1108, OMS y EPA, mientras que para el plomo (Pb) y cromo (Cr) los resultados obtenidos sobrepasan los límites permitidos de las normas.

PALABRAS CLAVES: calidad del agua, metales pesados, norma, Puyango.

ABSTRACT

The following research “Determinación de metales pesados en muestras de aguas, sector Puyango”, is promoted by a linked project with Universidad Técnica Particular de Loja along with the society. The purpose of this study is to analyze the water in the sector, in order to determine if there are heavy metals that are above what is established by national and international standards for water quality.

The Atomic Emission Spectroscopy with Inductive Coupling Plasma (ICP-AES) was the analysis made for the 23 water samples. With the results obtained, it was proved that there are certain metals such as: copper (Cu) and chromium (Cr) that are under what is established by the NTE INEN 1108, OMS and EPA Standards, while for the lead (Pb) and zinc (Zn) the results obtained exceed the allowed limits of the standards.

KEY WORDS: water quality, heavy metals, standards, Puyango.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados en el medio ambiente representan un serio problema para la salud por su elevada toxicidad, el impacto que causan por su exposición prolongada o por acumulación resulta alarmante, principalmente porque producen afecciones que van desde daños a los órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos (Reyes, Ines, Torres, Mercedez, & Edgar, 2016).

Estudios anteriores han identificado zonas anómalas en concentraciones de uranio, vanadio, zinc y otros metales, que se encuentran presentes en rocas sedimentarias en el sector El Derrumbo del cantón Puyango (Tapia, 2017). Quevedo & Eras (2017) encontraron zonas con anomalías de concentraciones de vanadio y uranio en las microcuencas Guineo y Chirimoyo.

Éste proyecto de investigación se enfoca en determinar y comparar la existencia de concentraciones que sobrepasen los valores que las normas establecen para la calidad del agua.

La metodología que se utilizó para el desarrollo de la presente investigación parte de la recopilación de información bibliográfica, por lo que se utilizó material bibliográfico digital e impreso, artículos, tesis y libros. Una vez definido el protocolo de muestreo, se realizó la toma de muestras de aguas en el sector. Las etapas del muestreo que van desde la preparación de los recipientes hasta la preparación de las aguas en el laboratorio para su análisis se describen en el capítulo v, por último se encuentra el análisis químico de dichas muestras, para ello se utilizó el equipo de Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) de marca PerkinElmer, Inc., que es capaz de realizar mediciones en ppm y ppb, además de ser multi-elemental.

La investigación es parte del proyecto de vinculación “Geoquímica Ambiental”, generando conocimientos determinantes, que involucra a la sociedad del sector de Puyango, al Gobierno Autónomo Descentralizado de Puyango (GADP) y a la Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL). En lo social genera conocimiento para mejorar la calidad de vida de las personas que hacen uso de estas aguas en el sector, al GADP para tomar medidas que garantizarían el mejoramiento de las mismas y a la UTPL pionera en fomentar investigación científica de vinculación social para un mejor desarrollo de la calidad de vida de las personas.

CAPÍTULO I
GENERALIDADES

1.1. Antecedentes

Existen áreas en la Provincia de Loja donde hay evidencias de concentraciones anómalas de metales pesados en rocas y sedimentos, como es el caso del sector Puyango (Quevedo & Eras, 2017). Estudios realizados por la (Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica, 1980 - 1985) (CEEAA), determinaron la zona de Puyango como favorable para albergar depósitos de uranio y otros minerales radioactivos.

Es la razón fundamental por lo que se plantea realizar un estudio de geoquímica ambiental en diversas zonas, en muestras de rocas, sedimentos y aguas, para evaluar el posible grado de contaminación en el caso de las aguas.

El conocimiento de la calidad del agua es uno de los factores fundamentales que inciden en los diferentes usos, esta calidad depende en gran medida de las propiedades físico-químicas.

La importancia de que los límites permitidos de las aguas se encuentren sobre lo que las normas EPA, OMS (2006) y INEM 1108 estipulan, radica en que los metales tienen un alto grado de toxicidad, por lo que al estar expuestos un tiempo prolongado representarían un alto riesgo para la salud de las personas.

La concentración de metales pesados en las aguas, excediendo el límite permitido por las normas como: la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la norma Ecuatoriana (NTE INEN 1108), son perjudiciales para la salud. La Organización Mundial de la Salud (OMS), señala que si la presencia de los metales pesados en el organismo es alto, los daños van desde los órganos interno hasta enfermedades de tipo cancerígeno (Organización Mundial de la Salud, 2006).

1.2. Justificación.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y la (Norma Técnica Ecuatoriana, 1108), establecen requisitos y/o estándares de seguridad para más de 80 contaminantes que pueden encontrarse en el agua y que representan un alto riesgo para la salud humana, OMS (2006).

El riesgo para la salud por contaminación de metales pesados depende principalmente de su nivel de concentración en el cuerpo. Si estos metales permanecen en grandes cantidades y un tiempo prolongado, los efectos que causan serán irreversibles dentro del organismo (Organización Mundial de la Salud, 2016).

La alta toxicidad de los metales en el agua representa un problema de salud para los moradores que se sirven de dichas fuentes, lo que implica elevados costos de tratamientos médicos (Contreras Pérez, Mendoza, & Gomez, 2004).

En el estudio de prospección y exploración geoquímica de Quevedo & Eras (2017), determinaron concentraciones anómalas de vanadio y uranio asociados a calcio, las mayores concentraciones se dan en las microcuencas, Guineo y Chirimoyo. Tapia (2017), identificó zonas anómalas de uranio, vanadio, cobre y molibdeno presentes en rocas sedimentarias del sector El Derrumbo, así como valores altos de concentración de otros metales pesados como zinc y plomo.

Teniendo en cuenta estas anomalías encontradas en estudios ya realizados surge la necesidad de realizar una investigación en Geoquímica Ambiental en aguas del sector Puyango y así, lograr determinar si existe contaminación alguna de las principales vertientes o pozos de donde los moradores se abastecen, con el fin de descartar o tomar medidas precautelarias para la salud de las personas, ya que si se encuentran concentraciones que sobrepasan los límites establecidos por las normas sería perjudicial para la salud.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo General.

- Determinar la concentración de metales pesados en muestras de aguas con el fin de evaluar la calidad de las aguas para el consumo humano en el sector Puyango

1.3.2. Objetivos Específicos.

- Hacer la revisión bibliográfica en cuanto a la metodología de análisis de metales pesados en aguas.
- Tomar las muestras de aguas.
- Determinar la concentración de metales pesados en aguas mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

CAPÍTULO II
CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO

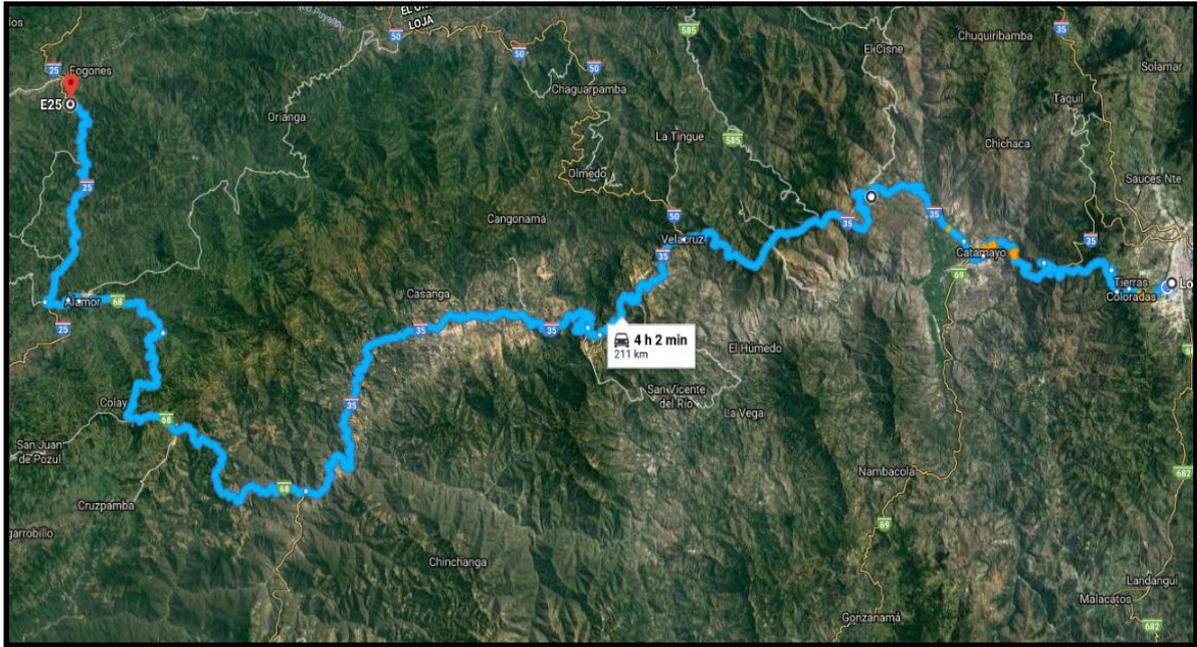


Figura 2. Acceso de Loja a Alamor-Puyango

Fuente: (Google Maps, 2018)

Elaboración: El autor

2.3. Clima.

El clima del cantón Puyango está dado tanto por su ubicación geográfica como por su niveles altitudinales. El cantón posee dos tipos de climas bien definidos, la parte baja posee un clima denominado tropical megatérmico seco, mientras que la parte más alta del cantón posee un clima denominado como ecuatorial mesotérmico semi húmedo GADP (2014).

En cuanto a la temperatura del cantón, esta varía desde los 15°C en la parte más alta y llega hasta los 24°C en la parte más baja del cantón. La precipitación en el cantón Puyango varía desde los 700 milímetros anuales y llega hasta los 1500 milímetros por año en época de invierno, los meses que mayor precipitación registran son, febrero, marzo y abril GADP (2014).

2.4. Vegetación.

La vegetación en el cantón Puyango es uno de los pocos remanentes de bosque seco tropical al Suroeste del Ecuador donde las pendientes fuertes y las quebradas han conservado la vegetación natural propia y completa de este tipo de ecosistemas y otras zonas de bosque secundario en recuperación. La pérdida de estos bosques se debe a que son trabajados para crear pastizales, Quevedo & Eras (2017).

2.5. Fauna.

La fauna en Puyango es muy diversa, comprende un total de 130 especies de aves, pero las más comunes son: la perdiz, tórtolas, pájaro bobo, tijeretas, carpintero, el chilalo (arquitecto), la putilla, tordo, azulejos, loro, el cuervo, el gavián, el cacique, la chiroca y el mirlo. En cuanto a mamíferos los más sobresalientes se encuentran: venados, tigrillos, ardillas, sahinós, zorros, rana, armadillos, guatusas, gualillas, gato del monte, entre otros. En reptiles encontramos: lagartijas (distintas especies), iguanas, serpientes y en el río Puyango lagartos, GADP (2014).

2.6. Hidrología.

La hidrografía de la zona de investigación se caracteriza por un drenaje dendrítico que recorre el polígono de Oeste a Este conocida como Quebrada el Cebollal, hasta desembocar en la Quebrada Pindalillo, la cual corre de Sur a Norte, en esta desembocan las aguas de varias microcuencas del cantón, las dos más importantes quebradas son La Cebollal y De las Nubes, es uno de los principales aportadores de caudal del río Puyango. La Quebrada Pindalillo que corre de Sur a Norte la misma que alimenta al río Puyango GADP (2014).

El río Puyango corre de Este a Oeste, está formado por numerosas quebradas y desembocaduras provenientes de la parte alta de la Provincia del Oro. Se encuentra en el límite entre las Provincias de El Oro y Loja, tiene una longitud de 150 km aproximadamente y un caudal de 106 m³/seg. El río Puyango se extiende hasta unirse con la quebrada Casaderos y forman el río Tumbes en Perú, cuya longitud es de 80 km con un caudal de 123.21 m³/seg GADP (2014).

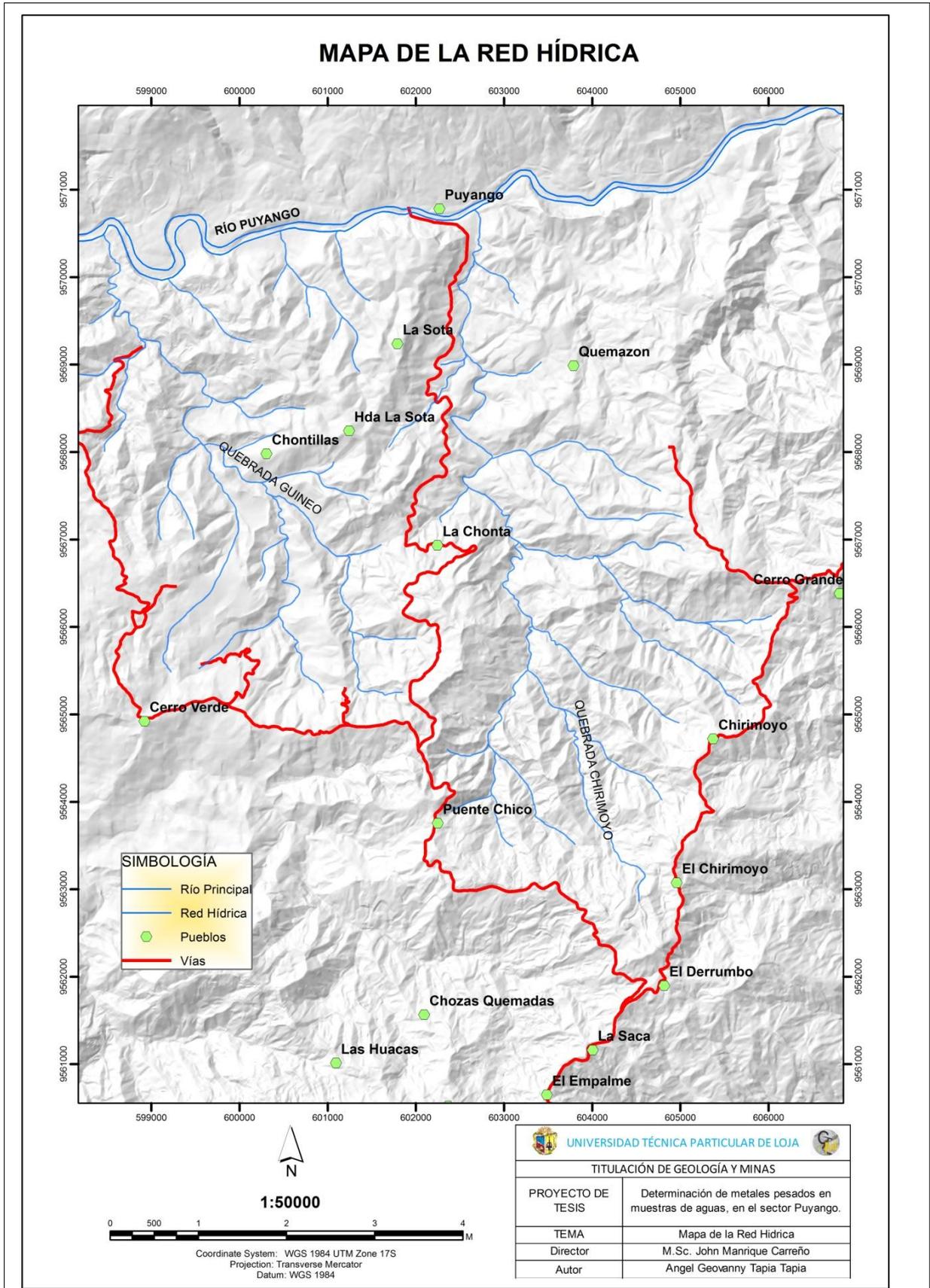


Figura 3. Mapa de la red hídrica.
Fuente y elaboración: El autor.

Las microcuencas con mayor superficie se las describe en la Tabla 1. Estas microcuencas aportan gran cantidad de agua al río Puyango y Alamor.

Tabla 1. Microcuencas de Puyango.

Microcuenca	Área (ha)	Cuenca a la que aportan
Matalanga	5.185,14	Cuenca del río Alamor
La Rabija	9.115,94	Cuenca del río Puyango
Banderones	17.477,69	Cuenca del río Puyango
Cochurco	5.865,01	Cuenca del río Puyango
Moras	7.624,35	Cuenca del río Alamor

Fuente: GADP (2014)
Elaboración: El autor

2.7. Relieve

El Relieve de Puyango es bastante pronunciado, posee relieves montañosos con cimas agudas y redondeadas que se encuentran ubicados en la parte centro oriental del cantón.

Medio Aluvial.- Es un valle fluvial, de terrazas medias, terrazas bajas, con pendiente muy suave entre 2 a 5 %.

Vertientes inferiores y relieve de las cuencas interandinas de la Sierra Sur.- Relieve colinado alto, con pendientes fuertes, depósitos coluvioaluviales pertenecientes a la Formación Celica conformados por lavas andesíticas localmente alteradas y meteorizadas (GADP, 2014).

Vertientes y relieves superiores de las cuencas interandinas, macizos internos de la Sierra Sur.- De tipo tectónico erosivo denudativo, relieves colinados muy altos con pendientes fuertes y muy fuertes entre el 70 y el 100%, correspondientes a la Formación Ciano formado por lutitas, limonitas, con intercalaciones de rocas volcánicas y pizarras (GADP, 2014).

Vertientes andinas occidentales de la Sierra Sur.- Relieves colinados muy altos con pendientes entre el 25 y el 40 %, pertenecientes a la Formación zapotillo (GADP, 2014).

Relieves de las cuencas de los fondos y valles deprimidos.- Originados de movimientos tectónicos erosivos, denudativos, coluvioaluvial antiguo con pendientes de media a fuerte (GADP, 2014).

Contrafuerte Sur de la vertiente occidental.- De origen tectónico erosivo con relieve colinado alto y muy alto, con pendiente de mediana a fuerte, depósitos coluviales (GADP, 2014).

CAPÍTULO III.
GEOLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1. Geomorfología.

Debido a la topografía del sector que es bastante irregular, se pueden apreciar diferentes tipos de relieves que van desde, relieve colinado montañoso (R7) que comprende gran parte de la zona de estudio, relieve colinado muy alto (R6) y relieve colinado alto (R5), sus características morfométricas son: cimas agudas o redondeadas, pendientes de medias a escarpadas y para la parte más baja se puede apreciar terraza media (Tm) y terraza baja (Tb), que presentan pendientes muy suaves característicos de quebradas con cause suave.

3.2. Contexto Geológico

La zona de estudio se encuentra en la parte Suroeste del Ecuador, se encuentra influenciada por los dominios lito-tectónicos: al Este la cuenca Alamor Lancones y al Norte el Bloque Amotapes – Tahuín (Feininger & Silberman, 1982).

3.3. Geología Regional.

- **Unidad El Tigre (Paleozoicas)**, comprende rocas sedimentarias, como areniscas de grano medio intercaladas con lutitas de color marrón y presenta secuencias metamórficas de bajo grado. Se encuentra dispuesta en una franja con dirección E-W, que se la puede observar desde Alamor hasta Arenillas (Aspden, 1995).
- **Unidad Puyango (Cretácico inferior)**, esta Unidad aflora en el camino antiguo que va hacia Alamor. Su litología comprende calizas negras, calizas bituminosas intercaladas con areniscas calcáreas. Esta Unidad sobreyace a la Unidad Quebrada Los Zábalos (Aspden, 1995)
- **Unidad Celica (Cretácico inferior)**, El nombre es tomado del pueblo de Celica, antiguamente se la conocía como Piñón de la sierra ya que se correlacionaba con la Piñón de la costa. Está constituida por rocas volcánicas que afloran en una parte de Cuenca, Loja y en la zona de Zaruma, donde está separado de las rocas metamórficas de la serie Tahuín por donde cruza la falla regional de Portovelo. Su litología predominante es de lava andesíticas, exhibiendo una gran variedad de texturas, pero su característica principal es que tiene una gran proporción de material afanítico y es de color verde. Material tobáceo se encuentra interestratificado son; andesita y piroclástico de origen continental (Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero y Metalurgico, 1980).

- **Formación Zapotillo (Cretácico superior)**, esta formación comprende lutitas negras y grauvacas, tipo flish, asociadas a conglomerados y areniscas calcáreas (INIGEMM, 2013). Las grauvacas son de color café amarillento y las lutitas tienen una coloración gris con inclusión de posible calcáreo.
- **Unidad Ciano (cretácico superior)**, constituida principalmente de rocas sedimentarias, pero hay un porcentaje grande de rocas volcánicas intercaladas, que son más comunes al sur. La formación esta plegada a lo largo de ejes Este - Oeste, las rocas sedimentarias son principalmente limos laminadas, lutitas y en menor proporción areniscas, todas de colores grises oscuros, consolidadas e interestratificadas.
- **Formación Cazaderos (Cretácico superior)**, conformada por estratos de areniscas de grano grueso y conglomeráticas en su parte basal, con estratificación cruzada, lo que parece indicar un ancho río o una antigua playa. La formación sobreyace discordantemente sobre las rocas del grupo Tahuin (Aspden, 1995) (Figura 4).

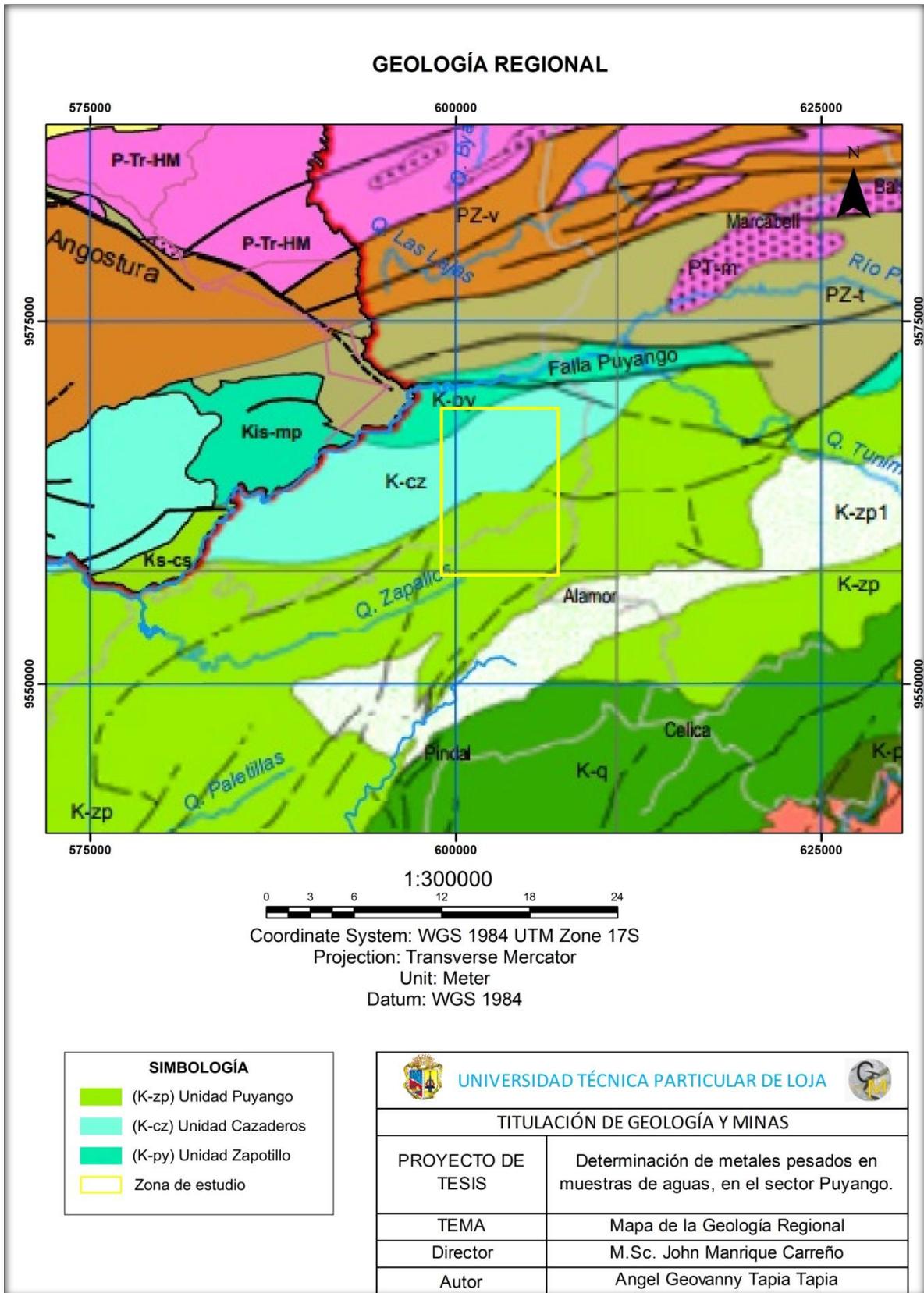


Figura 4. Mapa de la Geología Regional de la zona de estudio.
 Fuente: (INGEMMET, 2005).
 Elaboración: El autor.

3.4. Geología Local.

Las rocas de la microcuenca “El Derrumbo” comprende edades del Cretácico inferior al Cretácico superior. Constituyen en gran parte rocas sedimentarias (lutitas, areniscas, calizas) con algunas capas de rocas volcano-sedimentarias que se encuentran constituyendo parte de la Formación Puyango.

La microcuenca “Chirimoyo” comprende gran parte de la zona de estudio. Se encuentran rocas como: calizas negras pertenecientes a la Unidad Puyango que se encuentran en capas plegadas debido al tectonismo. Se identificó lutitas negras y lutitas negras carbonatadas y volcano-sedimentos pertenecientes a la misma Unidad. Se pudo observar areniscas, areniscas calcáreas y lutitas negras carbonatas de la Unidad Cazaderos.

En la microcuenca Guineo se identificaron cuatro litologías, las cuales son: calizas negras, lutitas negras, areniscas y brechas pertenecientes a las Unidad Cazaderos.

Durante la etapa de muestreo en campo se pudo observar en su mayoría rocas sedimentarias y rocas volcano-sedimentarias con presencia de pliegues y micro-pliegues, esto producto del posible tectonismo. Además se encontraron árboles silicificados a una altura considerada que posiblemente fue el producto de la transgresión y regresión marina que se dio en la génesis de los Andes.

En la parte alta cerca de la microcuenca “El Derrumbo”, se encuentran rocas sedimentarias como lutitas negras intercaladas con areniscas de grano fino, con presencia de rocas volcano-sedimentarias que constituyen en gran parte la Formación Puyango. En esta microcuenca también se observó, la presencia de algunas estructuras como pliegues y fallas producto del tectonismo (Anexo IV).

Se observaron lutitas negras pertenecientes a la Unidad Ciano que tienen un alto contenido de carbonatos y oxidaciones de hierro.

En varios puntos de los afloramientos, se observó que las rocas huéspedes del agua, es decir, las rocas por donde escurren las aguas son las areniscas y/o calizas, que constituyen en gran parte de la Formación Puyango, la roca caja son las lutitas negras, o las rocas volcano-sedimentarias y lavas andesíticas de la Formación Celica.

CAPÍTULO IV.
GEOQUÍMICA DE METALES PESADOS

4.1. Metales pesados.

Metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados o algunos metaloides, incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cobre (Cu), cromo (Cr), talio (Tl) y plomo (Pb), zinc (Zn) entre otros (Méndez, González, Román, & Prito, 2009).

Los metales pesados en las aguas, se encuentran sujetos a reacciones de precipitación, adsorción y solubilización dependiendo de las características físicas y químicas del agua. Los metales se encuentran ya sea en forma de especies solubles (iones hidratados) o en forma de material insoluble (material coloidal o complejos metálicos absorbidos por material en suspensión) (Andrés, 2003).

El Clarke (concentración promedio en la corteza) de algunos metales pesados son: Cu en la corteza es de 50 mg/L, el de Cr es de 100 mg/L, el de Pb es de 10 mg/L y el de Zn es de 2 mg/L. Mientras que la concentración promedio de estos metales pesados en muestras de ríos a nivel mundial es para Cu 0.0015 mg/L, para Cr es de 0.001 mg/L, para Pb 0.0001mg/L y para el Zn es de 0.005 mg/L (Smith & Huyck, 1999).

El cobre se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales que se oxidan son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita, la mayoría de estos compuestos se depositarán y se enlazarán tanto en sedimentos como el agua que se lo encontrará de forma disuelta (LENNTECH, 2018). Los compuestos solubles del cobre forman la mayor amenaza para la salud humana, estos después de liberarse a través de su uso en agricultura. La exposición a largo periodo puede generar irritación a la nariz, boca, ojos y causa dolor de cabeza, estómago, mareos, vómitos y diarreas (Organización Mundial de la Salud, 2006).

El mineral más importante para el cromo por abundancia es la cromita. El Cr químicamente existe en varios estados de oxidación desde -2 hasta +6. Los estados de oxidación más estables son el trivalente (+3) y el hexavalente (+6). El Cr⁺³ es la forma con más estabilidad química y se enlaza a ligandos que contienen nitrógeno, oxígeno o radicales sulfuros, formando complejos octaédricos; por su parte, el Cr⁺⁶ es tóxico para el organismo (Revistas Médicas Latinoamericanas, 2003). La presencia de Cr en altas concentraciones en el organismos puede causar enfermedades como: erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón (LENNTECH, 2018).

El Pb no se encuentra a menudo en su estado elemental, por lo que el mineral más común es el sulfuro de plomo (galena) y otros minerales de importancia comercial son, carbonato de plomo (cerusita) y el sulfato de plomo (anglesita) que son más raros (Burger & Pose, 2010). También se encuentra al plomo en varios minerales de uranio y de torio debido a que proviene directamente de la desintegración radiactiva (decaimiento radiactivo). Es uno de los metales con mayor efecto dañino sobre la salud humana, puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida en un 65%, agua en un 20% y el aire en un 15%. En el agua el Pb puede entrar a través de la corrosión de las tuberías, siendo más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida (LENNTECH, 2018).

El plomo no es un metal esencial para la vida del hombre por lo que no tenemos la necesidad de incorporarlo a nuestro organismo, en tanto toda cantidad que se tenga por mínima que sea tiene riesgo para la salud (Burger & Pose, 2010). Los efectos no deseados que pudiese causar en el organismos son, la perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia, incremento de la presión sanguínea, daño a los riñones, abortos, perturbación del sistema nervioso, daño al cerebro, disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el espermatozoide, disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños, perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad (LENNTECH, 2018).

El plomo tiene cuatro isótopos estables de origen natural: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb . De ellos los tres últimos son de origen radiogénico y constituyen el final de las cadenas de desintegración del ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th , respectivamente (Academy & Industry, 1986).

El zinc es un metal que se encuentra en diferentes valencias, pero la forma químicamente combinable es el estado de oxidación +2 (Zn^{+2}). Su principal mineral es la blenda, marmatita o esfalerita de zinc (ZnS). El cuerpo humano requiere aproximadamente 1.5 a 2.5 mg/día (Revistas Médicas Latinoamericanas, 2003). Es un nutriente esencial para la vida ya que forma parte de numerosas enzimas en el cuerpo humano (López, Castillo, & Diazgranados, 2010).

Muchos alimentos contienen ciertas concentraciones de zinc, el agua potable también contiene cierta cantidad de zinc, la cual puede ser mayor cuando es almacenada en tanques de metal. Es un elemento esencial para la salud humana en porciones pequeñas, cuando se absorbe poco zinc se puede experimentar una pérdida del apetito, disminución de la sensibilidad, el sabor y el olor, por otra parte cuando presenta una mayor acumulación de zinc, puede producir defectos en el nacimiento, causar problemas de salud como, úlcera de

estómago, irritación de la piel, vómitos, náuseas, anemia, daño en el páncreas y disturbar el metabolismo de las proteínas (LENNTECH, 2018).

Dipak (2017) indica que la exposición a los metales pesados se ha relacionado con el retraso del desarrollo en los niños, daño renal, varios tipos de cáncer e incluso la muerte en casos de exposición muy alta. La OMS (2016) afirma que el exponerse a estos metales pesados, puede generar secuelas irreversibles en la salud.

Generalmente, la mayor parte de los metales pesados entran en el río desde diferentes fuentes, estas pueden ser natural (erosión y meteorización) y/o antrópico.

En vista de la intensa actividad humana, las fuentes naturales de metales pesados de lixiviación y meteorización de las rocas en el medio ambiente, suelen ser de poca importancia. La presencia de metales pesados en los sedimentos se debe a la precipitación de carbonatos, hidróxidos y sulfuros, que se asientan y forman parte de los sedimentos. Las fuentes antropogénicas más importantes de los metales pesados son varias industrias y aguas residuales domésticas (Dipak, 2017).

4.2. Concentraciones permitidas en aguas.

Existen entidades públicas y/o privadas que proponen normas estandarizadas de los niveles permitidos, con el fin de que exista un control riguroso de estos metales pesados. Para limitar el nivel de contaminación de metales pesados en las aguas, la OMS, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y el INEN 1108, han establecido niveles aceptables de estos metales pesados los mismos que se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2 Concentraciones permitidas en aguas de metales pesados

Metales pesados mg/L	Límites máximos permitidos		
	EPA	OMS (2006)	NTE INEN 1108
Arsénico	0.050	0.010	0.010
Bario	0.700	0.700	0.700
Cadmio	0.003	0.003	0.003
Cobre	1.000	1.000	2.000
Manganeso	0.100	0.100	0.100
Mercurio	0.001	0.006	0.006
Plomo	0.010	0.010	0.010
Selenio	0.010	0.020	0.010
Cromo	0.050	----	0.050
Zinc	3.000	3.000	3.000
Hierro	0.200	0.200	0.030

Fuente: EPA, OMS (2006), INEM 1108.
Elaboración: El Autor.

CAPÍTULO V
METODOLOGÍA

5.1. Muestreo.

5.1.1. Envases y preservantes para la recolección de muestras de agua.

5.1.1.1. Selección de los envases.

La selección de los envases para el muestreo de agua se basa en el parámetro a determinar, considerando otros factores importantes como: tamaño y formas para su uso práctico, tipo de boca y tapa para una adecuada eficiencia del sellado, resistencia a la ruptura, resistencia a los agentes químicos y a la temperatura.

Los envases seleccionados para el muestreo, deben ser previamente tratados, este tratamiento consiste en un correcto lavado, enjuague y esterilización con su respectivo registro y control por lo que es importante etiquetar cada recipiente (Superintendencia de servicios sanitarios, 2007).

El material óptimo de los envases debe ser de vidrio o plástico. En la investigación se utilizaron envases de plástico o polietileno, los mismos que se lavaron y esterilizaron previamente, con el fin de que no se produzcan contaminación en la composición de la muestra de agua recolectada.

5.1.1.2. Lavado y preparación de envases para la toma de muestras.

Para el lavado de los envases, sus tapas y tapones se realizó primero un lavado general con detergente especializado para uso de laboratorio, seguidamente enjugamos de dos a tres veces con agua en forma abundante.

Para los ensayos físico-químicos de las muestras de aguas, los envases requieren de un previo lavado, este lavado se lo realizó con ácido nítrico diluido al 10%, de manera que se eliminen las sustancias que pudieran interferir en los ensayos (Superintendencia de servicios sanitarios, 2007). Después del lavado con el ácido nítrico se procedió al secado de los envases, este se efectuó a temperatura ambiente.

5.1.1.3. Preservantes.

En general, los métodos de preservación para muestras de agua y sus fuentes de captación se limitan a control de pH, adición de compuestos químicos y refrigeración (Metropolitan Waterworks Authority, 1999).

En lo posible se recomienda analizar las muestras inmediatamente porque los conservantes a menudo interfieren con las pruebas (Metropolitan Waterworks Authority, 1999).

La Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169, se refiere a que los conservantes, son tóxicos y su adición puede conducir a la muerte de los organismos vivos presentes en la muestra (Instituto Ecuatoriano de Normalización, 2013), por lo que al añadir los preservantes se debería tomar en cuenta el tipo de análisis que se va a realizar.

La función de la preservación radica fundamentalmente en evitar o disminuir el máximo posible, las reacciones químicas, físicas y biológicas que se puedan producir durante el transporte y almacenamiento de las muestras en el periodo transcurrido entre su recolección y análisis (Superintendencia de servicios sanitarios, 2007).

Todos los productos químicos utilizados como preservantes deben ser de calidad dependiendo del tipo de ensayos estos deben ser agregados a los envases, preferible como parte de su preparación o bien a las muestras inmediatamente después de la recolección, de manera de comenzar la preservación desde el mismo momento del muestreo. El preservante utilizado es ácido nítrico (HNO_3), con una concentración de 69% de pureza, se añadió 2 ml por cada litro, una vez recolectada la muestra.

5.1.2. Condiciones de preservación y tiempos máximos de almacenamiento.

Es importante minimizar el tiempo transcurrido entre la recolección y el análisis de las muestras, siendo este un aspecto crítico en el monitoreo de calidad de aguas (Metropolitan Waterworks Authority, 1999).

Durante este periodo se encuentran incluidos los tiempos de transporte, como el de almacenamiento al interior de los laboratorios donde se efectuarán los ensayos, si se prolonga el tiempo para su análisis, se corre el riesgo de que ocurra una serie de cambios en la composición original de la muestra, dando lugar a resultados erróneos en los ensayos (Superintendencia de servicios sanitarios, 2007).

5.1.2.1. Condiciones de preservación de muestras.

La forma más común de preservar las muestras de aguas es refrigeración y el agregado de los reactivos químicos específicos, según sea el tipo de ensayo, ya que bajo estas condiciones la mayoría de las muestras tienen una estabilidad aceptable. La técnica de preservación mediante refrigeración se debe aplicar durante la recolección y transporte, como también en la mayoría de los casos en laboratorio mientras las muestras están a espera de ser analizadas, la temperatura de refrigeración debe ser de 4 ± 2 °C, evitando el congelamiento así no se altera el volumen por evaporación (IBEROARSEN, 2009).

Durante el muestreo, la preservación se realizó mediante la refrigeración en cajas aislantes (coolers), se agregó por cada muestra 2 ml de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, con el fin de ayudar a conservar las propiedades físico-químicas desde la recolección en campo hasta su análisis en el laboratorio.

5.1.2.2. Tiempo máximo de almacenamiento entre recolección y análisis.

El tiempo de almacenamiento afecta en mayor medida a algunas determinaciones, ya sea por pérdidas debidas a absorción en las paredes de los envases, intercambios iónicos, precipitación, solubilización, actividad microbiana u otra serie de reacciones.

Para los ensayos de complejidad o esterilización necesariamente a efectuar en el laboratorio, lo ideal es que se ejecuten en forma inmediata luego de su ingreso, lo que en realidad muchas veces se hace impracticable. Por esta razón es que, sumando a las técnicas de preservación se debe limitar el tiempo máximo de almacenamiento, que dependerá de las características y naturaleza de la muestra y de la estabilidad de cada analito en particular (Superintendencia de servicios sanitarios, 2007).

Las condiciones de preservación requeridas para las muestras, en función de cada parámetro y el tiempo máximo permitido entre la recolección y el análisis, se definió según las normas EPA, OMS (2006) y INEM 1108 (Tabla 3).

Tabla 3. Requisitos de tiempo máximo de almacenamiento y condiciones de preservación de muestras

Parámetros	Tiempos máximo de almacenamiento	Condiciones de preservación
Cobre	1 mes	pH<2
Cromo total	1 mes	pH<2
Fluoruro	28 días	refrigeración
Hierro	1 mes	pH<2
Magnesio	1 mes	pH<2
Manganeso	1 mes	pH<2
Selenio	1 mes	pH<2
Zinc	1 mes	pH<2
Arsénico	1 mes	pH<2
Cadmio	1 mes	pH<2
Cianuro	analizar a la brevedad, máx., 14 días	pH>12 , refrigeración y oscuridad
Mercurio	1 mes	pH<2
Nitrato	24-48 horas	refrigeración y agregar 2ml de H ₂ SO ₄

Plomo	1mes	pH<2
Color	24 horas	refrigeración
Olor	24 horas	refrigeración
Sabor	24 horas	refrigeración
Amoniaco	7 días	pH<2 y refrigeración
Cloruros	28 días	refrigeración
pH	de inmediato	se mide en terreno
Sulfatos	28 días	refrigeración

Fuente: EPA, OMS (2006), INEM 1108.

Elaboración: El Autor.

5.1.3. Toma de muestra in situ.

Durante la toma de muestra lo más importante es tratar que la muestra de agua sea bastante representativa y que no se modifiquen las propiedades físico-químico a analizar.

Cuando son muestras superficiales únicamente es necesario extremar la limpieza del material y evitar al máximo la contaminación (Andréis, 2003).

La recolección de la muestra in situ, se realizó manualmente introduciendo la botella colectora bajo la superficie a favor de la corriente, primeramente se enjuaga el embase 3 veces antes de la toma de la muestra, procurando siempre hacerlo a la misma profundidad recomendable 25.

Al momento de tomar la muestra se midió la Temperatura y el pH.

- La temperatura.- En las aguas es un factor importante por su efecto en otras propiedades, ejemplo aceleración de reacciones químicas, reducción de la solubilidad de los gases, intensificaciones de sabores y olores.
- El pH.- Es importante porque controla la movilidad de los metales (disolución, precipitación y absorción).

La materia en suspensión, los sedimentos y otros microorganismos deben ser removidos en el momento de tomar la muestra o inmediatamente antes de ser analizada por filtración.

La filtración se realizó en el laboratorio, mediante una membrana de acetato o papel filtro de 0.45 micrones, con el fin de eliminar arcillas y material suspendido que existieran e interfieran en su análisis (Siegel, 2002).

Tras la filtración con ayuda de una jeringuilla se acidificó la muestra a pH 2, con ácido nítrico concentrado (69%), con el objetivo de evitar el intercambio de iones y precipitaciones de hidróxidos al momento de medir.

5.2. Análisis químico por (ICP-AES).

El análisis por (ICP-AES), es un método que describe determinaciones multi-elementales, usando sistemas ópticos secuenciales o simultáneos y visualización axial o radial del plasma (Henk, 2003).

El instrumento mide espectros de emisión característicos por espectrometría óptica. Las muestras se nebulizan y el aerosol resultante se transporta a la antorcha de plasma. Los espectros de emisión específicos del elemento se producen mediante un plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia. Los espectros se dispersan mediante un espectrómetro de rejilla y las intensidades de las líneas de emisión se controlan mediante dispositivos fotosensibles (Henk, 2003).

Alternativamente, los usuarios pueden elegir métodos de calibración multivariados (Tabla 4). En este caso, las selecciones de puntos para la corrección de fondo son superfluas dado que se procesan regiones espectrales enteras (PerkinElmer Inc., 2017).

Tabla 4. Elementos y longitudes de onda.

Elemento	Longitud de onda λ (nm)	Vista de plasma
As	188.979	Axial
Cr	267.716	Axial
Pb	220.353	Axial
Cu	324.752	Axial
Zn	206.029	Axial
V	292.402	Axial
Ni	231.604	Axial

Fuente: PerkinElmer Inc. (2017)
Elaborado: El autor

La técnica ICP–AES, requiere que las muestras a analizar se encuentren en estado líquido total. La ventaja de trabajar con aguas es que no requiere de mucho tratamiento previo a su análisis tan solo el filtrado al vacío para eliminar sólidos suspendidos. Para su análisis se utilizó el equipo Óptima 83000 ICP–AES Spectrometer (Figura 5)



Figura 5. Equipo Óptima 83000 ICP - AES Spectrometer.
Fuente: PerkinElmer Inc. (2017)
Elaborado: El autor

Para poder analizar las muestras en el equipo, primero se calibró con la ayuda de estándares en base a los elementos que se analizó, las concentraciones de los estándares fueron 10 mg/L, 25 mg/L y 50 mg/L que se prepararon con la ayuda de micropipetas. Los patrones se prepararon en balones de aforo de 25 ml, estos estándares permiten realizar la curva de calibración, cuyo R^2 debe estar lo más cercano a 1. Primero se corre un blanco ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ destilada), seguidamente los estándares para luego empezar a correr las muestras. Por cada muestra leída se realiza un flush o limpieza con el fin de evitar contaminación alguna entre muestras.

5.2.1. Interferencias espectrales.

Henk (2003) indica que las interferencias espectrales son causadas por la emisión de fondo de fenómenos continuos o de recombinación, la luz dispersa de la emisión de elementos de alta concentración, la superposición de una línea espectral de otro elemento o la superposición no resuelta de los espectros de bandas moleculares.

La principal desventaja en el ICP-AES, es la posibilidad de solapamiento espectral y las influencia de la radiación de fondo de otros elementos y del propio gas plasmógeno (Ministerio de Agricultura alimentación y medio ambiente, 2014).

Para la medición de los metales en el ICP – AES, se realizó un barrido general de todos los elementos existentes con el fin de eliminar algunos no presentes.

La presencia de las interferencias se deben a:

- Solapamiento de una línea espectral de otro elemento.
- Solapamiento con un espectro molecular.
- Señal de fondo originada por la recombinación de iones y electrones del gas plasmógeno.
- Luz dispersa de las líneas de emisión de elementos presentes a elevadas concentraciones (Ministerio de Agricultura alimentación y medio ambiente, 2014).

5.2.2. Procesamiento de datos estadísticos.

Una vez obtenidos los resultados del equipo ICP-AES, los datos estadísticos se procesaron mediante el programa Microsoft Excel, para el cálculo de la muestra se consideró un nivel de confianza de 91% y un margen de error del 9% de acuerdo a la base de datos obtenida.

Para el cálculo de la muestra se toma en cuenta el tamaño de la población de la investigación que será el número de vertientes que se encuentran datadas por la Secretaria Nacional del Agua (SENAGUA) dentro del polígono de estudio, como se conoce el tamaño de la población se aplica la siguiente formula.

$$n = \frac{\sigma^2 x P x Q x N}{[\varepsilon^2(N - 1)] + (\sigma^2 x P x Q x)}$$
$$n = \frac{1.70^2 x 0.5 x 0.5 x 31}{[0.09^2(31-1)] + (1.70^2 x 0.5 x 0.5 x 31)} = 23 \text{ Rta}$$

Donde

σ = Nivel de confianza del 91%= 1.70

P = probabilidad de éxito

Q = probabilidad de fracaso

N = tamaño de la población 31 muestras datadas.

ε = margen de error de 9%

Se toma en cuenta un porcentaje de probabilidad del 50% de éxito (P) y una probabilidad de 50% de fracaso (Q).

Un total de 23 muestras se obtuvo, con un rango de confiabilidad del 91% y un margen de error del 9%, por lo que los datos analizados estadísticamente se encuentran dentro de los márgenes de confiabilidad.

CAPÍTULO VI
RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Mapa de Muestreo.

Para el muestreo de las aguas en la zona de estudio, fue necesario adquirir información de las vertientes concesionadas en la Secretaria Nacional del Agua (SENAGUA). Un total de 23 muestras se recolectó entre vertiente y manguera de donde los pobladores toman para uso cotidiano las mismas que se detallan en el mapa de puntos de muestreo (Figura 6).

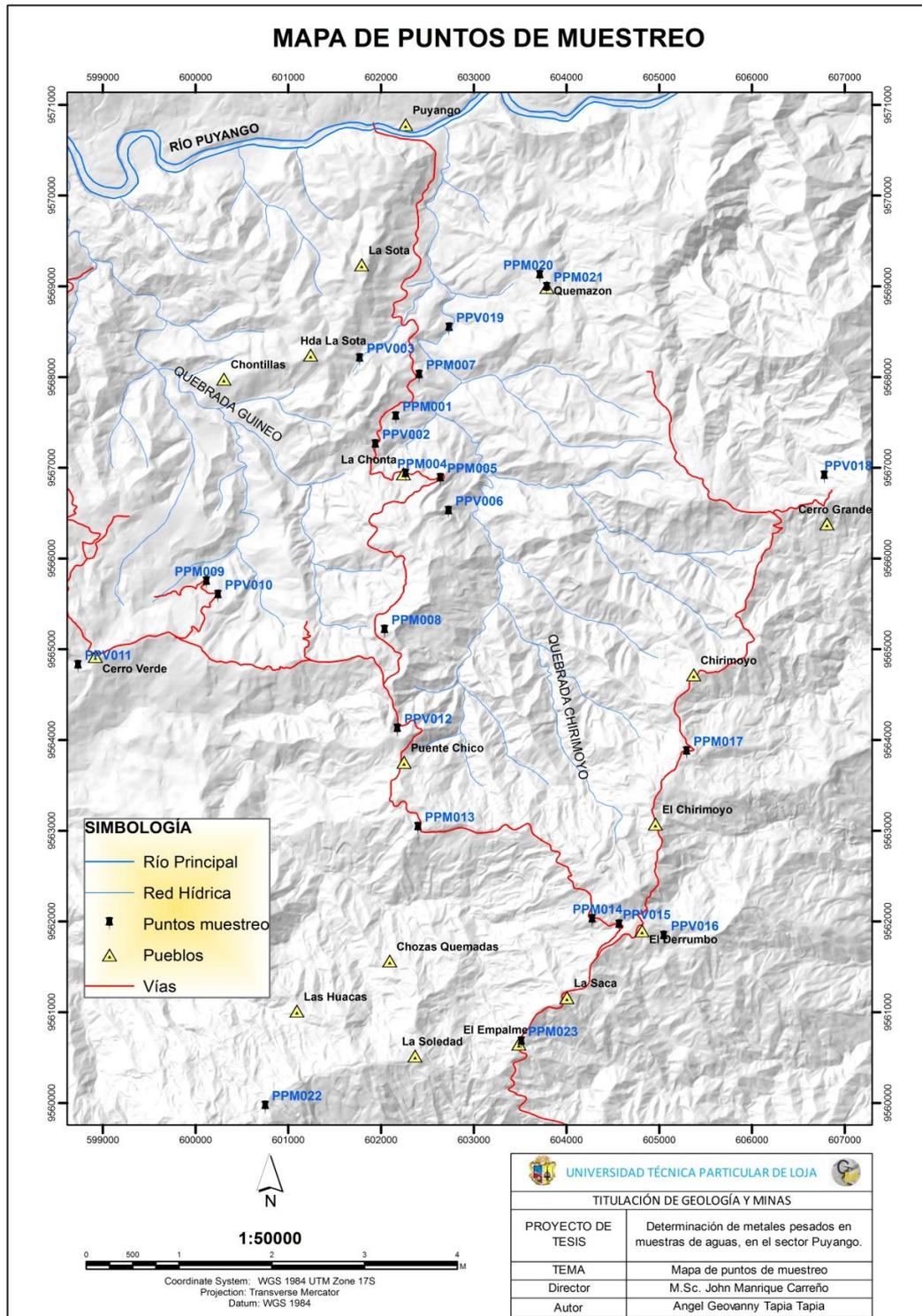


Figura 6. Mapa de puntos de muestreo.

Fuente y elaboración: El autor

6.2. Concentraciones Cobre (Cu).

Un total de 23 muestras, fueron analizadas en el equipo de (ICP-AES), en el caso de Cobre, se obtuvieron 7 muestras con valores que se encontraban dentro del límite de detección (Tabla 2). En la siguiente Tabla se detalla el análisis estadístico para el cobre.

Tabla 5. Estadística de Cu.

Estadística del Cu mg/L	
Media	0.231
Mediana	0.211
Desviación estándar	0.178
Mínimo	0.008
Máximo	0.559
n	7

Fuente y elaboración: El autor.

En el histograma (Figura 7) de Cu o distribución de concentración se observa que los valores obtenidos tienden a una asimetría hacia la derecha, lo que muestra que cinco datos se encuentran entre los rangos de 0.08 mg/L, a 0.264 mg/L, y estos valores se encuentran por debajo de la media que es 0.231 mg/L; dos valores se encuentran sobre la media con una mayor concentración en los rangos de 0.264 mg/L a 0.632 mg/L.

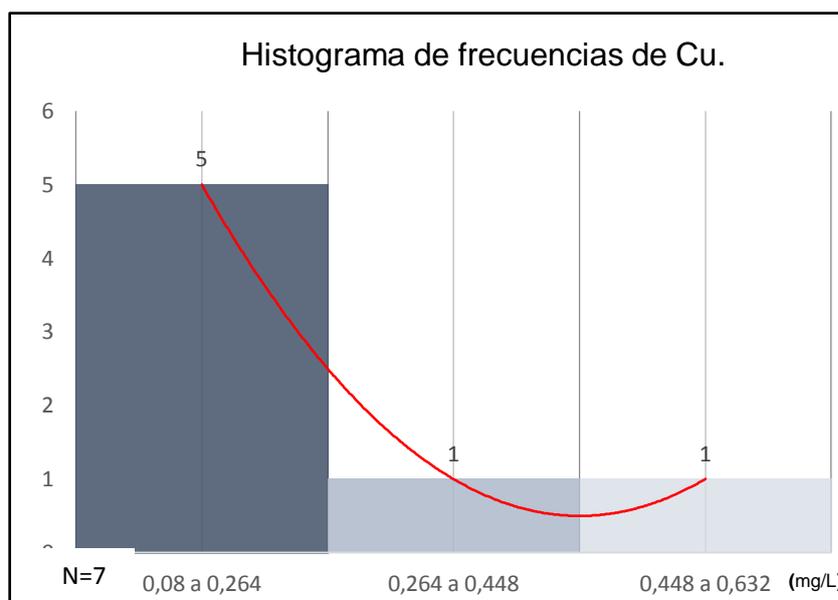


Figura 7. Histograma de frecuencias de Cu.
Fuente y elaboración: El autor.

De las 7 muestras que contienen Cu, cuatro de ellas son tomadas de la vertiente y 3 de la manguera (Anexo V). El valor máximo, se encuentra dentro de lo que las Normas EPA, OMS

e INEN 1108 lo permiten, por lo que se indica que las aguas en la zona de estudio no presentan contaminación alguna por Cu.

El diagrama de cajas de bigotes del Cu (Figura 8), agrupa los valores analizados de las concentraciones de Cu en las 7 muestras. La mediana o fondo 0.211 mg/L, un valor máximo de 0.559 mg/L y valor mínimo de 0.008 mg/L.

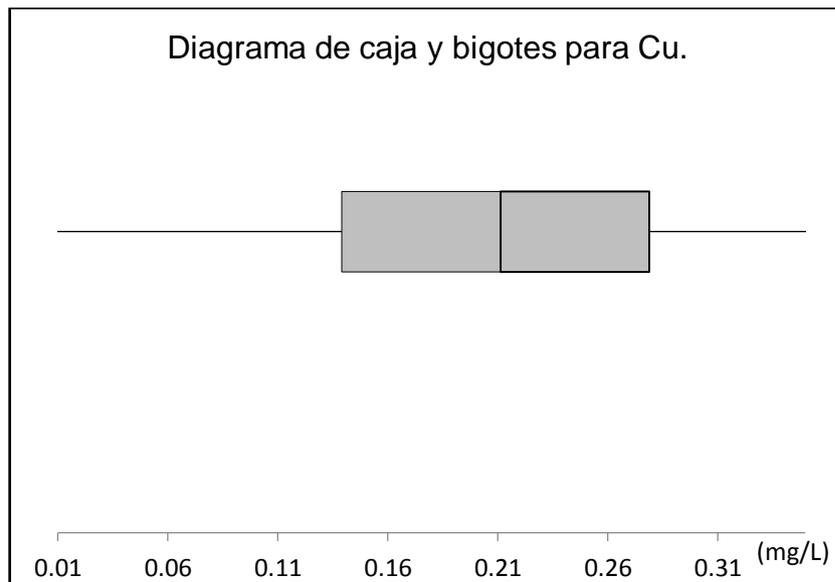


Figura 8. Diagrama de caja y bigotes para Cu.
Fuente y elaboración: El autor.

El Clarke de concentración de cobre en la corteza es de (50 mg/L) comparando con el valor de fondo de las aguas de Puyango (0.211 mg/L) el elemento es menor al Clarke existente en la corteza terrestre y se encuentra dentro de lo que permite las Normas para la calidad de agua.

La concentración promedio de Cu en los ríos de todo el mundo es de 0.0015 mg/L (Martn & Whitfield, 1983). En el muestreo se obtuvo una mediana o fondo de 0.211 mg/L lo que indica que la presencia de Cobre en las aguas de Puyango se encuentra sobre los niveles de concentración del metal a nivel mundial en ríos, pero su rango de concentración se encuentra por debajo de las Normas de calidad de agua por lo que es apta para su consumo

El mapa de concentración de Cu (Figura 9) en muestras de agua del sector Puyango representa el grado de concentración en los puntos muestreados. Los puntos más grandes representan una mayor concentración que los puntos más pequeños. La mayor concentración se encontró en la muestra PPM002 cerca del sector La Chonta.

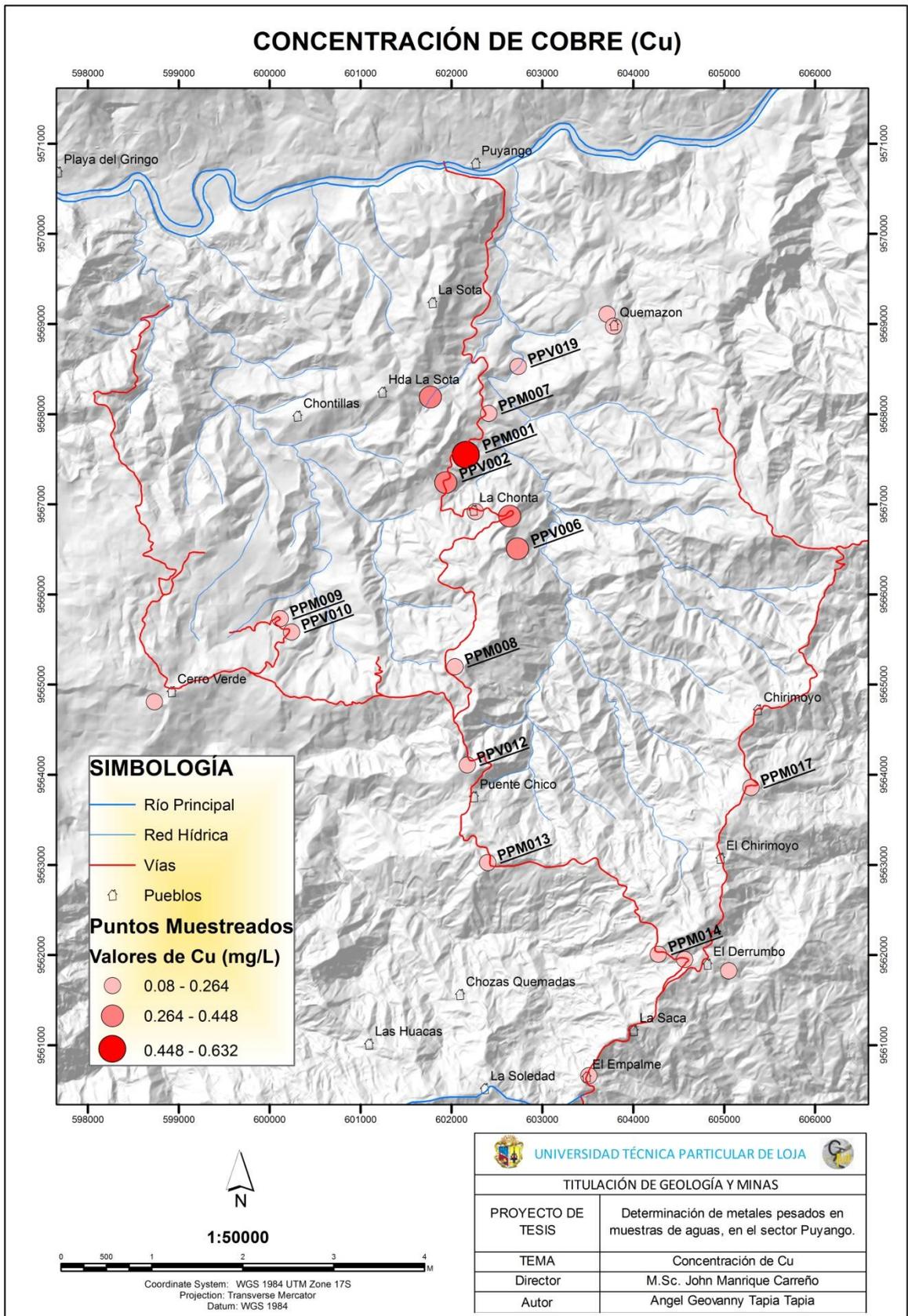


Figura 9. Mapa de concentraciones de Cu.
Fuente y elaboración: El autor.

6.3. Concentraciones de Zinc (Zn).

Un total de 23 muestras se analizaron obteniendo su análisis estadístico como se indica en la Tabla 6, en todas las muestras se detectaron concentraciones del metal, en 5 muestras presentan altas concentraciones (Anexo V) que se encuentran sobrepasando las Normas para calidad de las aguas (Tabla 2).

Tabla 6. Estadística de Zn.

Estadística de Zn mg/L	
Media	2.018
Mediana	2.118
Desviación estándar	1.323
Mínimo	0.172
Máximo	4.710
n	23

Fuente y elaboración: El autor.

En el histograma (Figura 10) o distribución de concentración de zinc, se observa la existencia de una asimetría positiva, ocho valores del zinc se encuentra en rangos de 0.17 mg/L a 1.17 mg/L, los mismos que están bajo la media que es de 2.018 mg/L. Los valores obtenidos se encuentran muy dispersos ya que nos indican valores presentes en varias clases, 5 muestras entre 1.17 mg/L a 2.17 mg/L y 2.17 mg/L a 3.17 mg/L; en las dos últimas frecuencias de clases, se tienen 3 valores que van desde 3.17 mg/L a 4.17 mg/L, y de 4.17 mg/L a 5.17 mg/L, encontrando 2 valores.

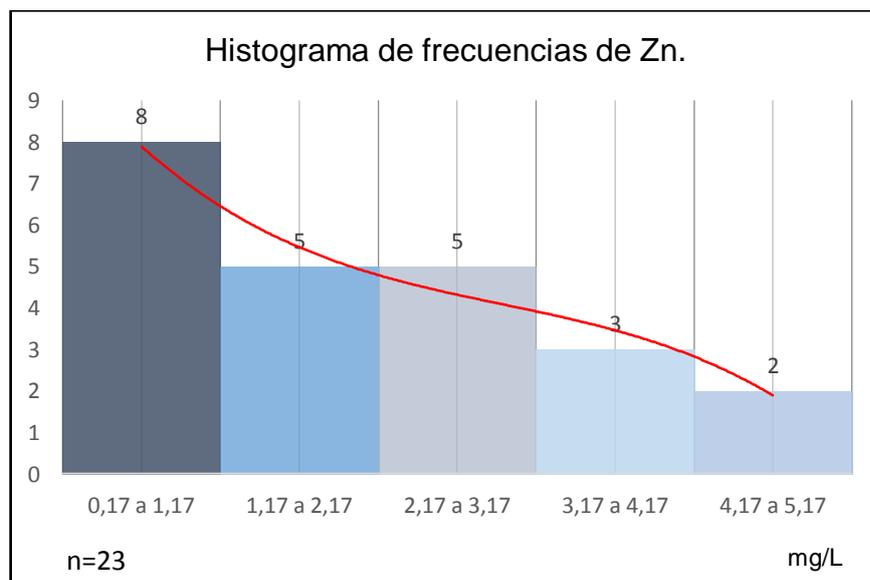


Figura 10. Histograma de frecuencias de Zn.

Fuente y elaboración: El autor.

De las 23 muestras analizadas 5 presentan una concentración de Zn alta (4.341, 3.336, 3.266, 4.710, 4.042 mg/L) Anexo IV. Los cuales corresponden a los sectores de La Hacienda, La Sota, Escuela la Sota, Cerro Verde, Quemazón y El Empalme. Los puntos que contienen la mayor cantidad de zinc se los puede observar en el (Anexo IV), los cuales son muestras tomadas en mangueras que surten el agua a los pobladores. Esta alta concentración posiblemente se deba a la presencia de sedimentos finos que son transportados absorbiendo el Zn que se lixivia de las rocas sedimentarias de las lutitas negras carbonatadas, areniscas y calizas negras.

El diagrama de cajas de bigotes del Zn (Figura 11), agrupa los valores calculados de las de 23 muestras analizadas cuyas concentraciones del metal son: mediana de 2.118 mg/L, un valor máximo de 4.710 mg/L y un valor mínimo de 0.172 mg/L, más de la mitad de los datos se encuentran sobre 2.118 mg/L de concentración de Zn ubicados en la zona de estudio.

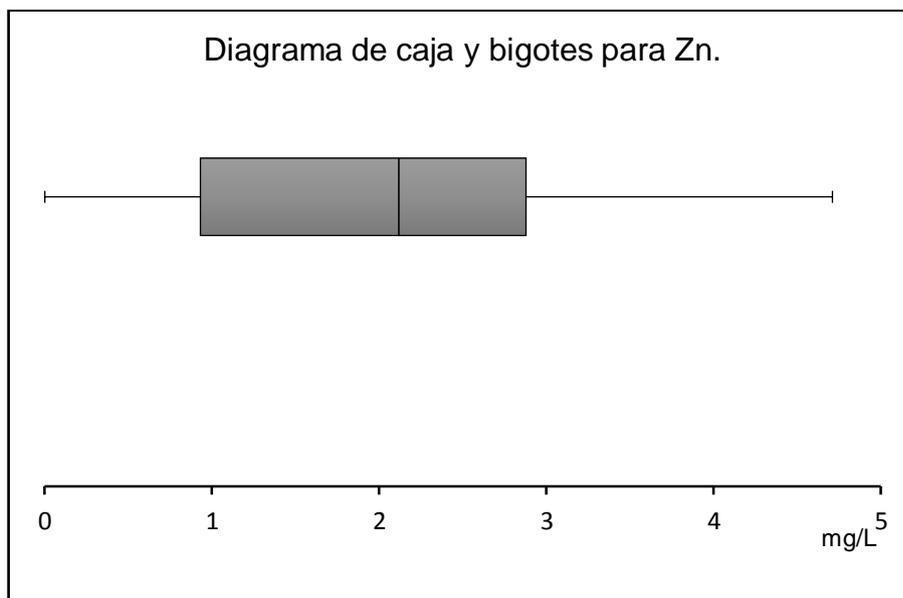


Figura 11. Diagrama de caja y bigotes para Zn.
Fuente y elaboración: El autor.

El Clarke de concentración de zinc en la corteza es de (2 mg/L) comparando con el valor de fondo de las aguas de Puyango (2.118 mg/L) el elemento es mayor al Clarke existente en la corteza terrestre y se encuentra sobre los límites permitidos de las normas para la calidad de las aguas. Cabe mencionar que la contaminación de las aguas también se puede generar antrópicamente, por lo que no se descarta que estas sean contaminadas por insecticidas debido a que es una zona agrícola.

La concentración promedio de Zn en ríos a nivel mundial es de 0.001 mg/L (Martn & Whitfield, 1983). En el muestreo se obtuvo una concentración promedio de 2.018 mg/L, lo

que indica que la presencia de zinc en las aguas de Puyango se encuentra sobre los niveles de concentración a nivel mundial.

El mapa de concentración de Zn (Figura 12), en muestras del sector Puyango. Los círculos más grandes representan la mayor concentración del metal en la zona y su alto grado de contaminación a las aguas.

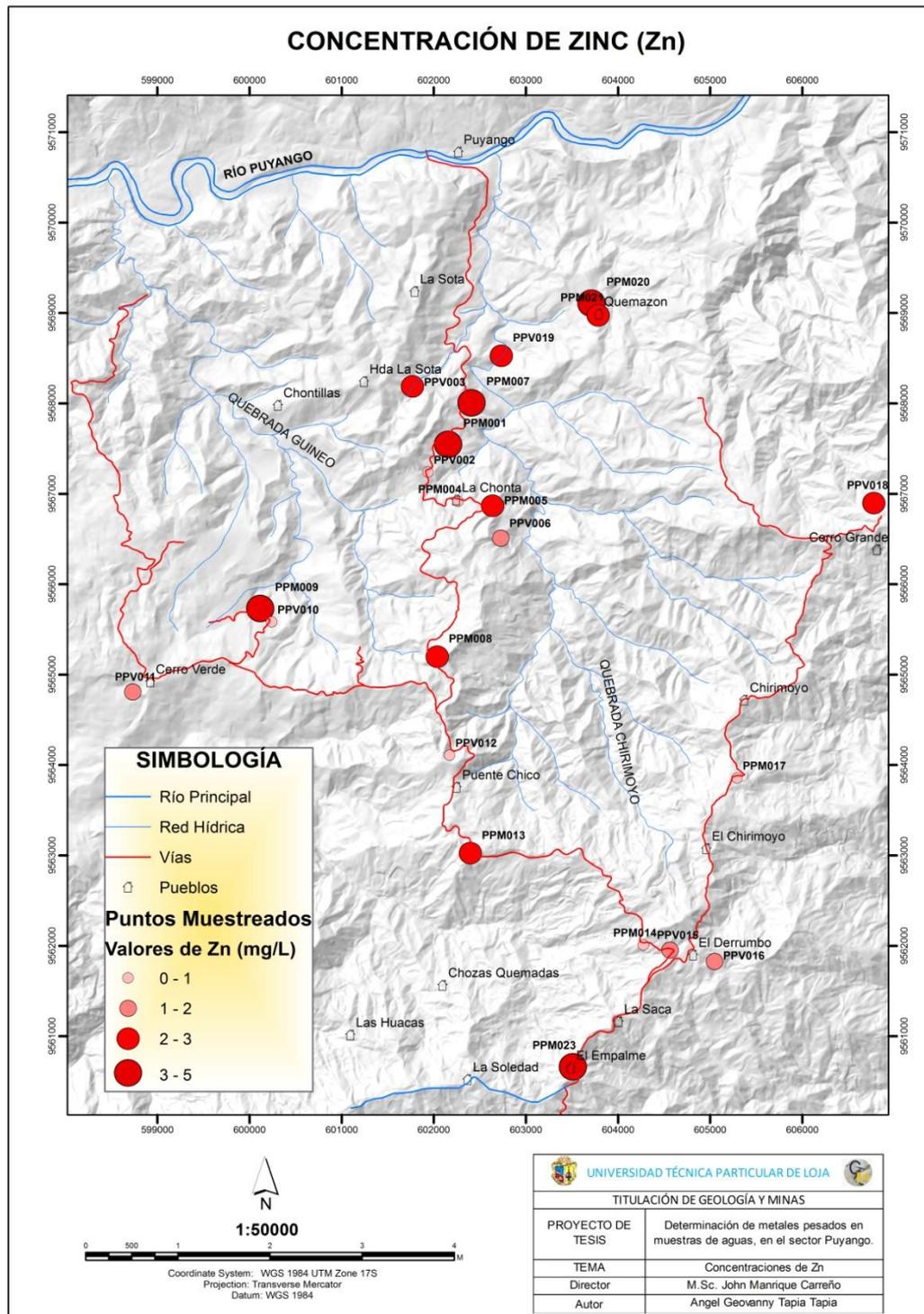


Figura 12. Mapa de concentraciones de Zn.
 Fuente y elaboración: El autor.

6.4. Concentraciones de Plomo (Pb).

Un total de 23 muestras analizadas (Anexo V), las mismas que se encuentran sobrepasando los límites permitidos de lo que las normas EPA, OMS, INEN 1108 lo recomiendan (Tabla 2). En la siguiente Tabla se indica el análisis estadístico para los valores obtenidos del plomo

Tabla 7. Estadística de Pb

Estadística del Pb mg/L	
Media	0.765
Mediana	0.513
Desviación estándar	0.842
Mínimo	0.430
Máximo	4.498
n	23

Fuente y elaboración: El autor.

En el histograma de frecuencias de Pb o distribución de concentración (Figura 13), se observa una asimetría positiva. La mayor cantidad de datos con sus respectivos valores se encuentran en un rango de 0,40 a 1,5 mg/L con un total de 19 muestras, los mismos que se encuentran sobrepasando los límites permitidos de las Normas. En los rangos de 1,5 a 3 mg/L tenemos un total de 3 muestras que contienen valores superiores a lo que la norma establece. Los 19 valores se encuentran por debajo de la media que es 0.765 mg/L y solo 4 valores se encuentran sobre la misma.

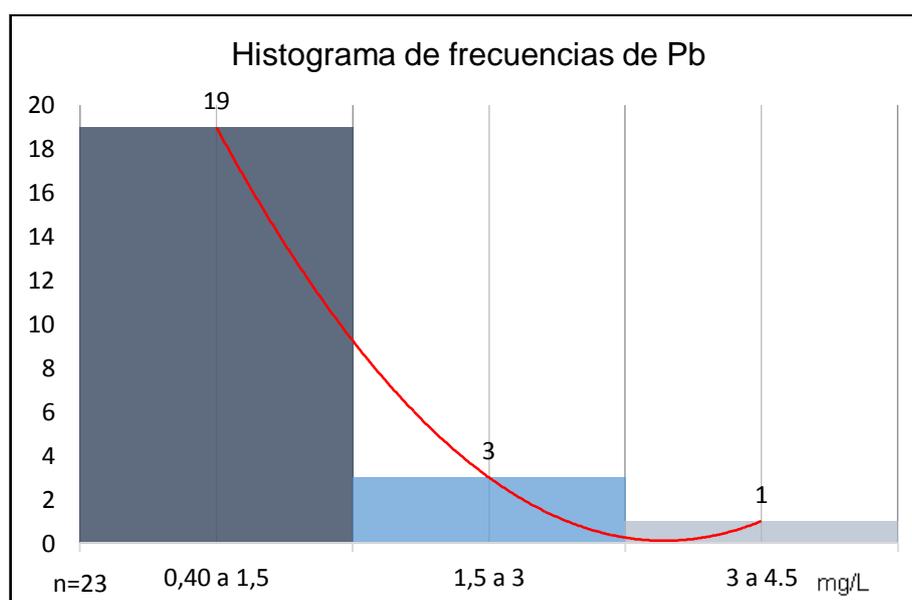


Figura 13. Histograma de frecuencias de Pb.

Fuente y elaboración: El autor.

El diagrama de cajas de bigotes del Pb (Figura 14), agrupa valores de la concentración del metal analizado en las muestras. La mediana posee un valor de 0.513 mg/L, el valor máximo es 4.498 mg/L y el valor mínimo es 0.430 mg/L. De igual manera se sugiere realizar un muestreo nuevo y análisis de Pb tanto por ICP como por AAS para corroborar dichos valores ya que pudiesen producirse alguna interferencia espectral en el Pb y otros elementos presentes en las aguas.

Esto indica que las aguas muestreadas tienen concentraciones altas de Pb, ya que todas las muestras se encuentran sobrepasando los límites que establecen las normas.

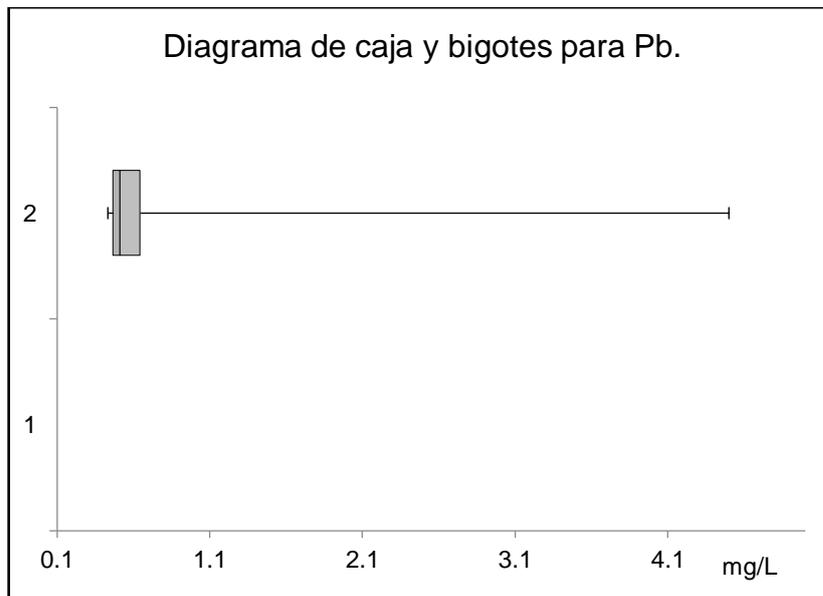


Figura 14. Diagrama de caja y bigotes para Pb.

Fuente y elaboración: El autor.

La concentración promedio de plomo en ríos a nivel mundial es de 0.0001 mg/L (Martn & Whitfield, 1983). En el muestreo se obtuvo una concentración promedio de 0.765 mg/L, lo que nos indica que a nivel mundial las aguas se encuentran sobre los niveles de concentración

El mapa de concentración de Pb (Figura 15) de la zona de estudio se representa en círculos más grande los puntos con mayor concentración del metal analizado, aunque para el Pb, las 23 muestras analizadas presentan concentraciones que se encuentran sobrepasando el límite de detección que lo permiten las normas para la calidad del agua.

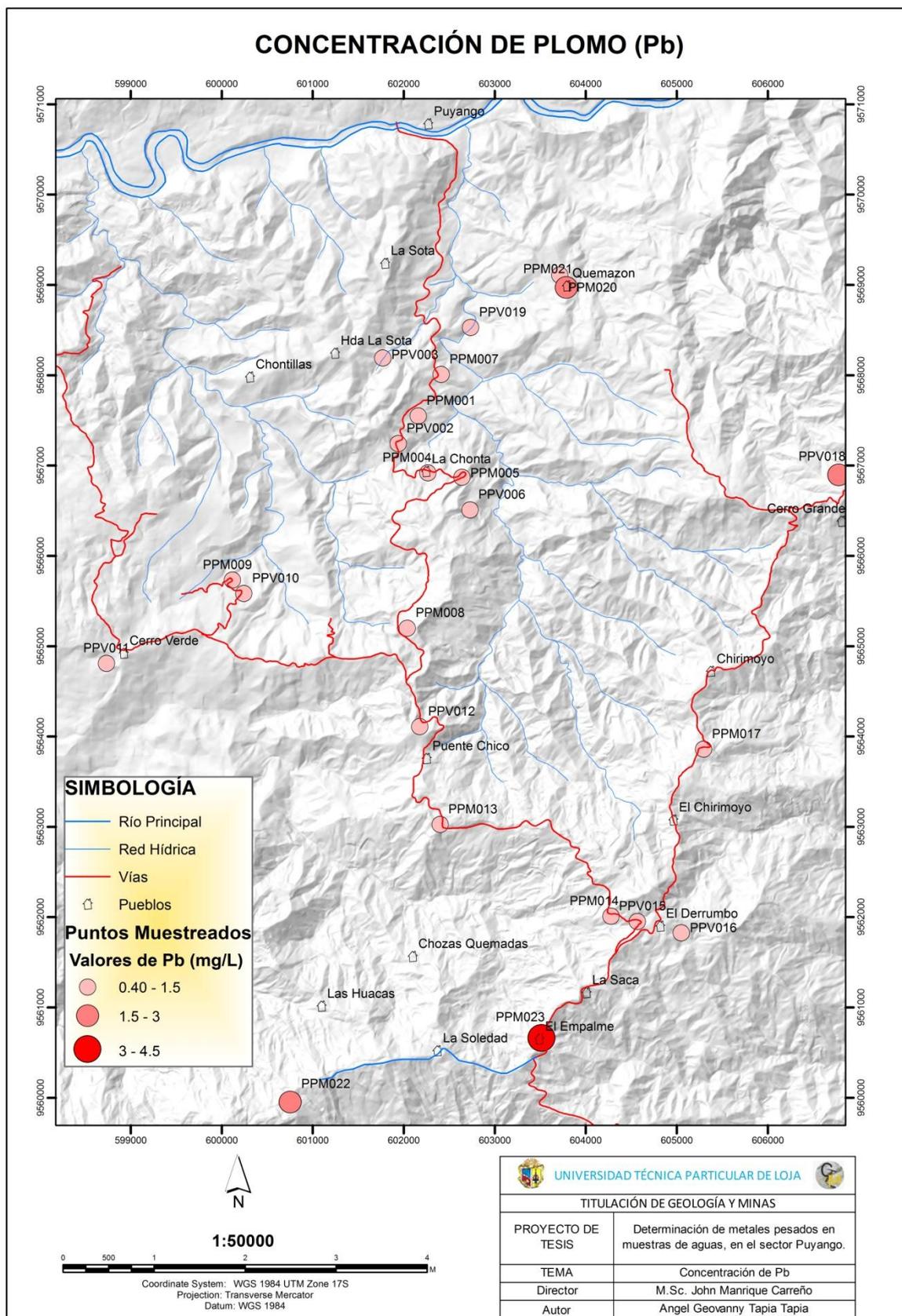


Figura 15. Mapa de concentraciones de Pb.
Fuente y elaboración: El autor.

6.5. Concentraciones de Cromo (Cr).

Se detectó cromo en 21 muestras (Anexo V). Las muestras se encuentran por debajo de los límites permitidos de la norma (Tabla 2). En la Tabla 8 se muestra la estadística descriptiva relacionada al cromo.

Tabla 8. Estadística del Cr.

Estadística del Cr mg/L	
Media	0.019
Mediana	0.010
Desviación estándar	0.018
Mínimo	0.001
Máximo	0.046
n	21

Fuente y elaboración: El autor.

Los valores obtenidos del cromo indican que existen dos distribuciones, una concentración con rangos bajos de cromo y otra distribución con rangos altos de cromo. En el Histograma (Figura 16) indica que 10 muestras tienen valores entre los rangos de 0.0094 mg/L a 0.0186 mg/L. De baja concentración (0.0094 mg/L) a alta concentración (0.0462 mg/L) se tiene un aumento de cantidad de muestras evidenciando 5 muestras con alta concentración de cromo (entre 0.0370 a 0.0462 mg/L). Por debajo la media de 0.019 mg/L tenemos 10 valores.

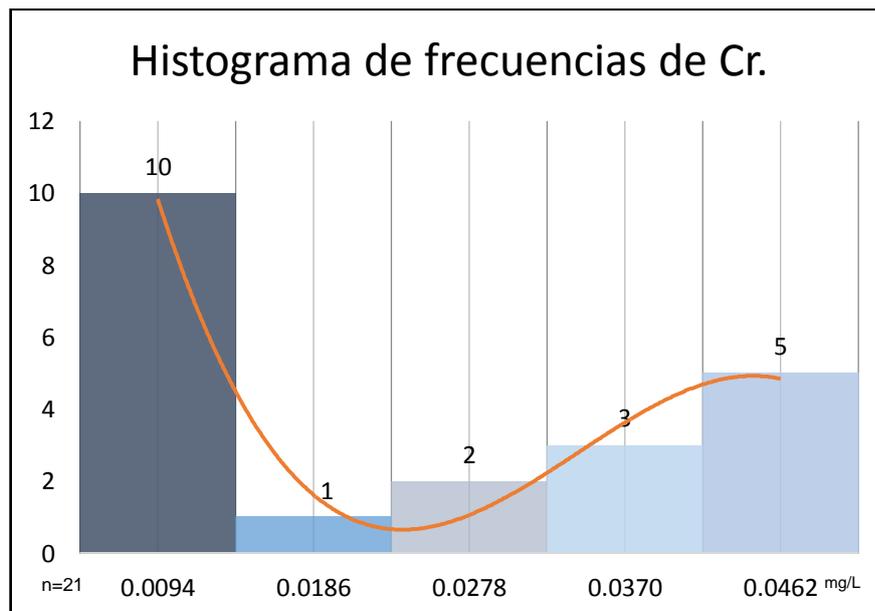


Figura 16. Histograma de frecuencias de Cr.

Fuente y elaboración: El autor.

Los valores de las muestras se encuentran por debajo de los límites permitidos por la norma (Tabla 2), por lo que no existe contaminación alguna de Cr en esta zona muestreada.

El diagrama de cajas de bigotes del Cr (Figura 17), agrupa valores de la concentración del metal. La mediana posee un valor de 0.010mg/L, el valor máximo es 0.046 mg/L y el valor mínimo es 0.001 mg/L. Más del 50% de las muestras se concentran sobre 0.010 mg/L de concentración de cromo.

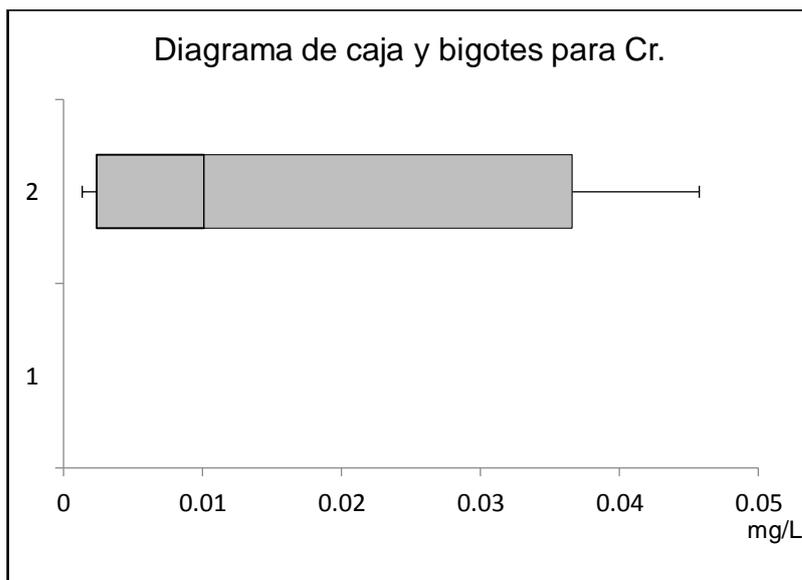


Figura 17. Diagrama de caja y bigotes para Cr.
Fuente y elaboración: El autor.

La concentración promedio de cromo en ríos a nivel mundial es de 0.003 mg/L (Martn & Whitfield, 1983). En el muestreo se obtuvo una concentración promedio de 0.019 mg/L, lo que nos indica que a nivel mundial las aguas se encuentran por encima de los niveles promedio de concentración.

El mapa de concentración de Cr (Figura 18), en muestras de la zona de estudio, se representan las zonas con mayor concentración del elemento en círculos más grandes.

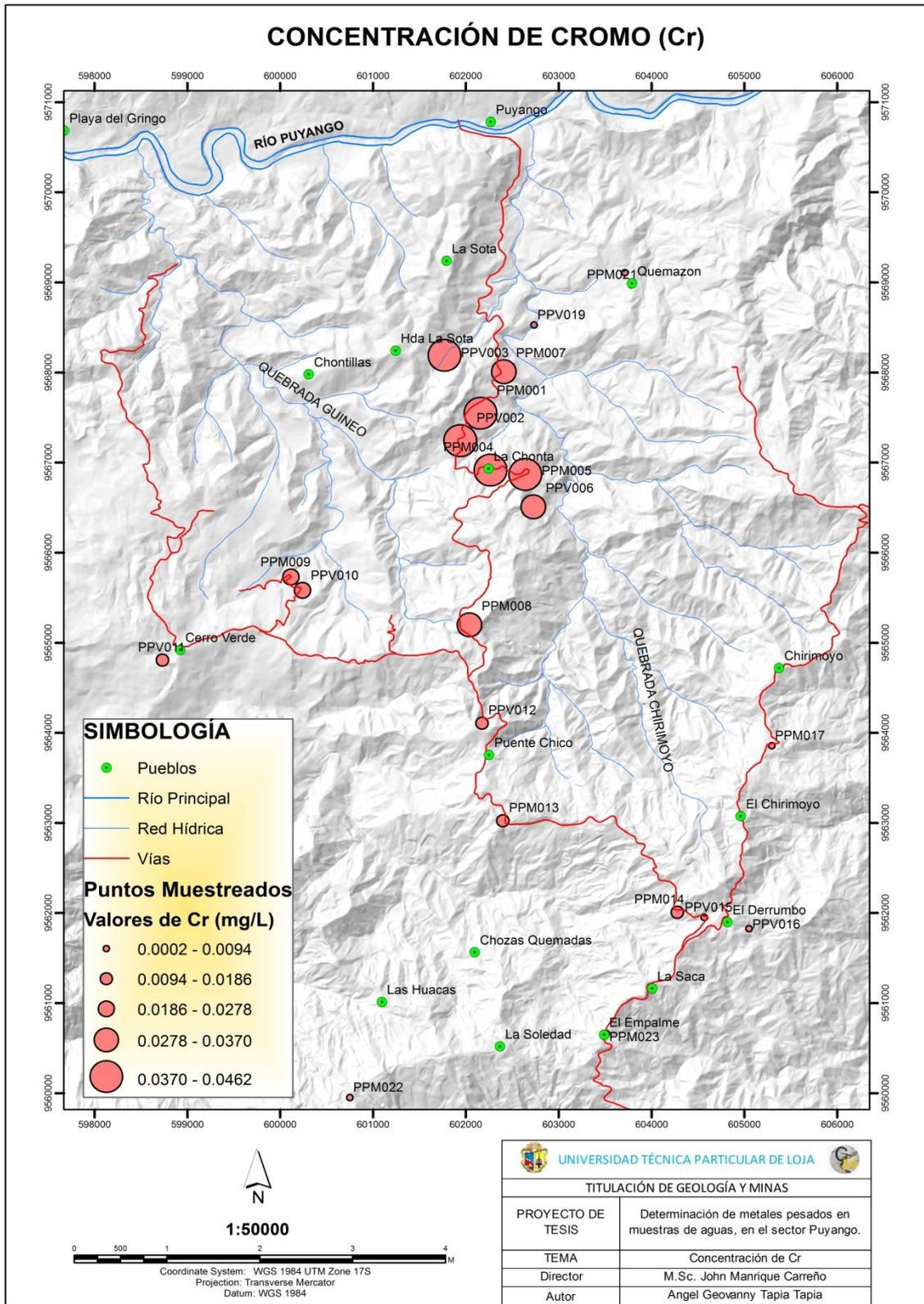


Figura 18. Mapa de concentraciones de Cr.
Fuente y elaboración: El autor.

6.6. Resultados de análisis del pH del área de estudio.

En la Tabla 9, las aguas de la zona de estudio reportan valores de pH comprendidos entre 4 que sería muy ácido y 9 muy alcalinas. El pH es un factor muy importante porque determinados procesos químicos solamente tienen lugar a un determinado pH y sirve como indicador de los iones más solubles en el agua.

El resultado de una medición de pH viene determinado por una consideración entre el número de protones (iones H⁺) y el número de iones hidroxilo (OH⁻). Cuando el número de protones iguala al número de iones hidroxilo, el agua es neutra. Tendrá entonces un pH alrededor de 7, al ser ácida tiende a disolver iones metálicos y tendrá un pH <7.

Tabla 9. Datos del pH de las aguas

Muestra	pH	Muestra	pH	Muestra	pH
PPM001	6.5	PPV010	5.5	PPV019	5.5
PPV002	6.5	PPV011	5.5	PPM020	5.5
PPV003	5.5	PPV012	5.5	PPM021	6
PPM004	9	PPM013	6.5	PPM022	6
PPM005	7.5	PPM014	5.5	PPM023	6
PPV006	5	PPV015	5.5		
PPM007	6.5	PPV016	5.5		
PPM008	5.5	PPM017	5.5		
PPM009	4	PPV018	5		

Fuente y elaboración: El autor

El mapa de pH representa la acidez, neutralidad y la alcalinidad de las muestras de agua en la zona de estudio Figura 19. La mayoría de las muestras se encuentran ácidas la muestra PPM009, con un valor de 4 es la que mayor acidez representa, mientras que la muestra PPM004 con un valor de 9 es la que mayor alcalinidad tiene

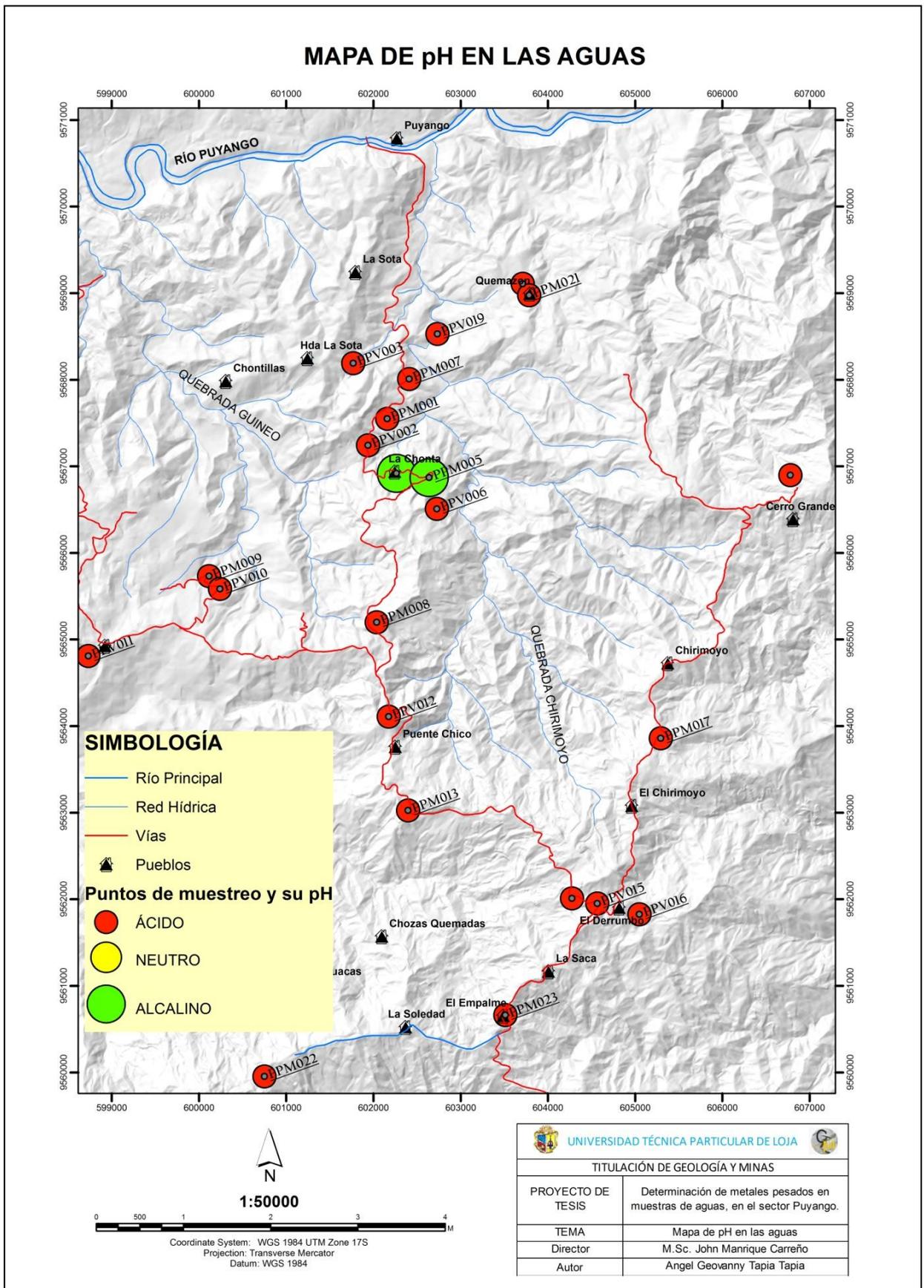


Figura 19. Mapa de pH en las aguas.
 Fuente y elaboración: El autor.

6.7. Coeficiente de correlación.

El coeficiente de correlación (coeficiente de Pearson) es una medida de relación lineal entre dos variables. La manera más sencilla de saber si dos variables están correlacionadas es determinar si varían conjuntamente. Si los valores de las correlaciones (X, Y) van en la misma dirección en forma proporcional, la correlación será positiva, si los datos van en direcciones opuestas es decir la una aumenta la otra disminuye la correlación será negativa. Si tiende a 0 significa que no existe relación lineal entre las dos variables (Vinuesa, 2016).

En la Tabla 10 se muestran los coeficientes de correlación entre los elementos analizados, los valores positivos son los más aproximados a 1 por lo que tienen una correlación positiva entre sí, mientras la concentración de un elemento aumenta la concentración del otro aumenta en proporción constante. Los coeficientes aproximados a cero poseen una relación positiva baja, por lo que indica una correlación débil entre elementos y aquellos valores negativos que se acercan a -1 corresponden a una correlación negativa, por lo que al aumentar la concentración de un elemento el otro disminuye, es decir, no hay relación directa.

Tabla 10. Coeficiente de correlación de elementos.

	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)
Cu (mg/L)	1.000			
Zn (mg/L)	0.215	1.000		
Pb (mg/L)	-0.171	0.397	1.000	
Cr (mg/L)	0.725	0.081	-0.306	1.000

Fuente y elaboración: El autor

Según el coeficiente de correlación de elementos Tabla 10, se observa una correlación positiva alta del cobre - cromo y una leve correlación de cobre - zinc. Esta relación se debe a que estos metales poseen una afinidad por el azufre por lo que son de tipo calcófilos. Además se encuentran influenciados directamente por la geología y por el pH de las aguas.

En cuanto a la geología las rocas de edad Cretácica en su mayoría son rocas sedimentarias, lutitas negras carbonatadas, areniscas pertenecientes a la Unidad Ciano y las calizas negras de la Unidad Puyango de origen marino contienen sulfuros. Un indicador de estas asociaciones es la presencia de pirita en las lutitas negras que se puede evidenciar cerca

del sector El Derrumbo. Con pH ácidos <7, favorece a la solubilidad de estos sulfuros presentes en las rocas, por lo que el agua al entrar en contacto con las rocas se produce una meteorización química.

Existe una leve relación de zinc – plomo, condicionada por la geología y el pH ácido (Anexo V) el Zn^{+2} y Pb^{+2} son solubles y absorbidos en coloides, por lo que su presencia se debe a la meteorización química liberando así iones más solubles.

Tabla 11. Concentración de metales pesados (mg/L), en muestras de aguas en el sector Puyango.

CODIGO	Cu	Zn	As	Pb	Ni	Hg	Cr	V
PPM001	0.559	4.710	ND	0.493	ND	ND	0.042	ND
PPV002	0.340	0.851	ND	0.474	ND	ND	0.046	ND
PPV003	0.211	2.219	ND	0.513	ND	ND	0.046	ND
PPM004	0.105	0.190	ND	0.507	ND	ND	0.044	ND
PPM005	0.173	2.118	ND	0.469	ND	ND	0.042	ND
PPV006	0.217	1.699	ND	0.454	ND	ND	0.037	ND
PPM007	ND	4.042	ND	0.477	ND	ND	0.035	ND
PPM008	ND	2.843	ND	0.457	ND	ND	0.029	ND
PPM009	ND	3.266	ND	0.454	ND	ND	0.019	ND
PPV010	0.008	0.172	ND	0.442	ND	ND	0.019	ND
PPV011	ND	1.055	ND	0.465	ND	ND	0.008	ND
PPV012	ND	0.804	ND	0.525	ND	ND	0.010	ND
PPM013	ND	2.123	ND	0.547	ND	ND	0.006	ND
PPM014	ND	0.806	ND	0.430	ND	ND	0.007	ND
PPV015	ND	1.009	ND	0.531	ND	ND	0.002	ND
PPV016	ND	1.265	ND	0.535	ND	ND	0.002	ND
PPM017	ND	0.596	ND	0.530	ND	ND	ND	ND
PPV018	ND	2.912	ND	1.032	ND	ND	0.002	ND
PPV019	ND	2.698	ND	0.765	ND	ND	0.001	ND
PPM020	ND	3.336	ND	0.740	ND	ND	0.001	ND
PPM021	ND	2.181	ND	1.066	ND	ND	ND	ND
PPM022	ND	1.171	ND	1.199	ND	ND	0.004	ND
PPM023	ND	4.341	ND	4.498	ND	ND	0.002	ND
Media	0.231	2.018	ND	0.765	ND	ND	0.019	ND
Mediana	0.211	2.118	ND	0.513	ND	ND	0.010	ND
Desviación estándar	0.178	1.323	ND	0.842	ND	ND	0.018	ND
Mínimo	0.008	0.172	ND	0.430	ND	ND	0.001	ND
Máximo	0.559	4.710	ND	4.498	ND	ND	0.046	ND
Total	1.614	46.407	ND	17.602	ND	ND	0.403	ND
n	7	23	ND	23	ND	ND	21	ND

Fuente y elaboración: El autor.
 ND: Fuera del límite de detección.

En la Tabla 11 se observa las concentraciones de los metales pesados en cada una de las muestras de aguas del polígono de estudio, determinadas a través de (ICP-AES), se detectaron valores máximos de Cu (0.559 mg/L), ICP-AES Zn (4.710 mg/L), Pb (4.498 mg/L) y Cr (0.046 mg/L).

Según los resultados obtenidos se puede indicar que el Cu, no presenta valores que se encuentren sobre lo que establecen las normas (Tabla 2), por lo tanto no existe riesgo alguno de contaminación en las aguas de la zona de estudio.

En el caso del Zn, se obtuvo un máximo de 4.710 mg/L, la norma establece que para tener calidad de aguas y que se puedan consumir el máximo permisible es de 3 mg/L, de las 23 muestras analizadas 5 muestras contienen valores que sobrepasan la norma.

Las 23 muestras analizadas para Pb se encuentran por encima del límite permito que recomienda la norma (0.010 mg/L), la muestra PPV018 que se obtuvo de la vertiente en el sector Cerro Grande contienen 1.032 mg/L de Pb en agua, la muestra PPM023 que se obtuvo desde la manguera en el sector el Empalme contienen 4.498 mg/L de Pb, estas concentraciones en las aguas representan un problema para la salud de los moradores del sector.

El límite permisible de Cr es de 0.05 mg/L, en el análisis se detectó un valor máximo de 0.046 mg/L que se encuentra entre los rangos permitidos por la norma, por ende no presenta problema alguno su concentración en las aguas.

En el caso de los metales As, Ni, Hg, los rangos están fuera del límite de detección (ND), por último el para realizar la medición de V no se logró calibrar el equipo, esto pudo deberse a las interferencias espectrales existentes.

CONCLUSIONES

- Mediante el presente trabajo se logró determinar que existen metales pesados como: Cu, Zn, Pb y Cr que se encuentran disueltos en las muestras de agua.
- La concentración de cobre 0.559 mg/L y cromo 0.046 mg/L en las aguas del polígono de estudio se encuentran por debajo de los límites permitidos que establecen las normas, por lo que no existe riesgo de que se encuentren contaminadas, por tanto no afecta a la salud de los pobladores.
- La concentración máxima de zinc es de 4.710 mg/L y plomo 4.498 mg/L en las aguas del polígono de estudio se encuentran sobre los límites permitidos que establecen las normas, por lo que existe un riesgo por contaminación y peligro para la salud de las personas.
- Los valores de pH se encuentran entre 4 aguas ácidas y 9 alcalinas, por lo cual se puede decir que la presencia de estos metales en las aguas se debe a la meteorización química de las rocas presentes, las cuales son las que controlan el pH de las aguas.
- Para el caso de níquel, arsénico y mercurio, los análisis reportaron que se encuentran por debajo del límite de detección del equipo, esto indica que no hay riesgo de contaminación de estos metales.
- Para el caso del vanadio no se logró calibrar el equipo (ICP-AES) por lo que no se reportan valores.

RECOMENDACIONES

- Para el análisis de metales pesados se recomienda utilizar longitudes de ondas adecuadas para cada metal evitando así posibles interferencias espectrales en el ICP-AES
- Se recomienda analizar vanadio y mercurio por Espectroscopia de Absorción Atómica debido a la no existencia de interferencias espectrales como en el equipo de ICP-AES.
- Se recomienda que el muestreo se realice por campañas de 2 a 3 meses, invierno y verano, para así obtener mejores resultados y comparar entre épocas de lluvia y sequía.
- Se recomienda realizar el muestreo por duplicado o triplicado
- Se deben considerar los aspectos de almacenamiento y cuidado de los tanques de distribución a las comunidades, en algunos puntos de control se encuentran en condiciones precarias.
- Se sugiere realizar análisis microbiológico en aguas del sector Puyango.
- Se recomienda utilizar equipos sofisticados para la medición de pH y temperatura in-situ ya que son propiedades físico-químicas de mucha importancia.
- Se recomienda analizar metales pesados como Fe, Mn, Cd, Ba y Se en el área de estudio

BIBLIOGRAFÍA

- Academy, T. G., & Industry, M. (1986). S , Pb , C and O Isotopic Compositions and Ore Genesis of the Strata-bound polymetallic Sulfide Deposits in Central Inner, 5(4), 4–5.
- Andrés, B. J. (2003). Instituto de investigaciones marinas y costeras. Manúal de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos. Santa Marta: Cargraphics - impresión digital.
- Aspden, J. A. (1995). The El Oro metamorphic complex, Ecuador. En *Geology and economic mineral deposits* (págs. 48 - 50).
- Burger, M., & Pose, R. D. (2010). Organización Panamericana de la Salud. Plomo Salud y Ambiente. Montevideo, Uruguay.
- Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica. (1980 - 1985). Exploración de Uranio en el Ecuador. Quito.
- Contreras Pérez, J., Mendoza, C. L., & Gomez, A. (2004). Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del Río Haina. *Ciencia y sociedad*, 38 - 71.
- Dipak, P. (2017). Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. *Annals of Agrarian Science*, 278-286.
- Feininger, T., & Silberman, M. (1982). Geochronology of basement rock on the Northern Flank of the Huancabamba Deflection. *Geological survey*.
- GADP. (2014). Plan de desarrollo y ordenamiento territorial del cantón Puyango, actualización 2014. Loja.
- Google Maps. (2018). Imágenes satelitales. Obtenido de <https://www.google.com.ec/maps/dir/Loja/-4.1467792,-79.8570019/Celica/Alamor/Bosque+Petrificado+de+Puyango/@-3.9760663,-79.6838896,60086m/data=!3m1!1e3!4m27!4m26!1m5!1m1!1s0x91cb480661b91d2d:0x8e12137cdc1eee09!2m2!1d-79.2112769!2d-4.0078909!1m0!1m5!1m1!1s>
- Henk, J. v. (2003). National Institute of public health and environment (RIVM). Determination of elements by ICP - AES and ICP - MS. HORIZONTAL.
- IBEROARSEN. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Argentina: CYTED.
- INGEMMET, A. D. (2005). Proyecto multinacional andino. Mapa geológico binacional región norte del Perú y sur del Ecuador.

- INIGEMM. (2013). Plan de investigación, concervación y puesta en valor del patrimonio Geológico Minero. Obtenido de lugares de interes Geológico - Puyango a escala 1:50.000.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización. (2013). NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2169. Obtenido de <http://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte1/2169-1.pdf>
- Norma Técnica Ecuatoriana. (2014). Agua Potable. Requisitos. Nte Inen 1108. Instituto Ecuatoriano de Normalización, (5), 1–10. Retrieved from <http://normaspdf.inen.gob.ec/pdf/nte/1108-5.pdf>
- Instituto Geográfico Militar. (1973). Mapa Geológico del Ecuador a escala 1:100000.
- Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero y Metalurgico. (1980). Mapa de Zaruma. Mapa de Zaruma a escala 1:100000.
- LENNTECH. (2018). Tratamientos y purificación del agua. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- López, D., Castillo, C., & Diazgranados, D. (2010). El Zinc en la salud humana - I. Santiago, Chile: Rev Chil Nutr Vol. 37.
- Martn, & Whitfield. (1983). Average concentrations of heavy metals in rivers around the world. 37 - 40.
- Méndez, J., González, C., Román, A., & Prito, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plasntas por metales pesados provenientes de suelo y agua. Tropical and subtropical agroecosystems, 29 - 44.
- Metropolitan Waterworks Authority. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Obtenido de https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf
- Ministerio de Agricultura alimentación y medio ambiente. (2014). Laboratorio nacional de referencia para metales pesados en alimentos. Validación y puesta a punto de métodos de analisis de metales pesados con ICP-MS e ICP-AES: estudio de interferencias espectrales. Madrid, España.
- Organización Mundial de la Salud. (2006). Agua, saneamiento y salud. Obtenido de Guías para la calidad del agua potable, tercera edición: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/
- Organización Mundial de la Salud. (2016). Intoxicación por plomo y salud. Obtenido de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>

- PerkinElmer Inc. (2017). ICP- Optical Emission Spectroscopy. Obtenido de Analysis of Wastewaters Following U.S EPA 200.7 using the Avio 500 ICP - Oes: http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Avio-500-ICP-OES-US-EPA-200-7-Wastewater_013569_01.pdf
- Quevedo, D., & Eras, M. (2017). Caracterización geoquímica y mineralógica de sedimentos pesados y rocas en las microcuencas Guineo y Chirimoyo en el sector Puyango. (Tesis de Pregrado). Loja, Ecuador.
- Revistas Médicas Latinoamericanas. (2003). Papel del cromo y el cinc en el metabolismo de la insulina. Obtenido de <http://www.medigraphic.com/pdfs/imss/im-2004/im044l.pdf>
- Reyes, Y., Ines, V., Torres, O., Mercedez, D., & Edgar, G. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 66 - 69.
- Smith, K. S., & Huyck, H. L. O. (1999). An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. *Reviews in Economic Geology; The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Volumes 6A and 6B*. <https://doi.org/10.5382/Rev.06>
- Siegel, F. (2002). *Environmental Geochemistry of potentially toxic metals*. Washinton D.C.: Springer.
- Superintendencia de servicios sanitarios. (Julio de 2007). Superintendencia de servicios sanitarios división de fiscalización. Obtenido de Manual de Métodos de ensayo para agua potable: http://www.siss.gob.cl/577/articles-9648_recurso_1.pdf
- Tapia, E. J. (2017). Caracterización geoquímica y mineralógica del Sector El Derrumbo, Puyango con fines prospectivos. (Tesis de Pregrado). Loja.
- Vinuesa, P. (2016). CCG - UNAM. Obtenido de Correlación: Teoría y práctica: http://www.ccg.unam.mx/~vinuesa/R4biosciences/docs/Tema8_correlacion.pdf

ANEXOS

Anexo I. Socialización del Proyecto de Vinculación “Determinación de metales pesados en muestras de aguas sector Puyango.



Anexo I. Convenio de Proyectos con el GAD de Puyango y la Universidad Técnica Particular de Loja



Anexo I. Sociabilización del Proyecto para la toma de muestra



Anexo I. Sociabilización del Proyecto para la toma de muestra.

Anexo II. Toma de muestras de aguas en la vertiente y en la zona de descargue (Manguera).



Anexo II. Toma de muestra de agua en vertientes.

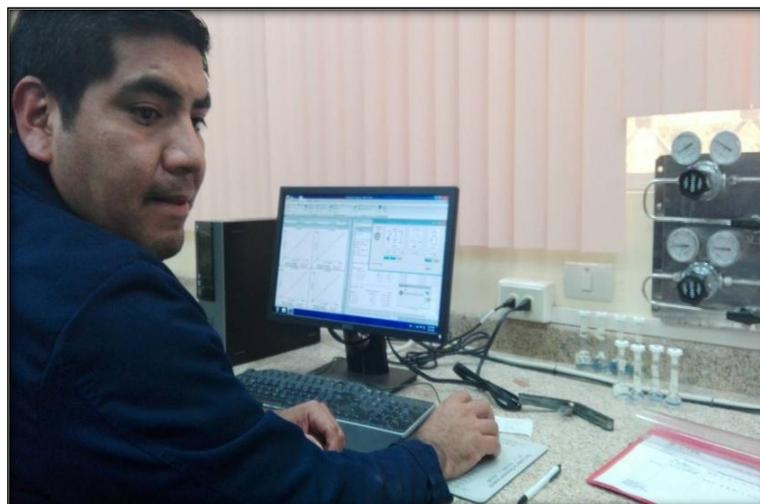


Anexo II. Toma de muestra de agua en hogares

Anexo III. Preparación de los Estándares para metales pesados y su respectiva calibración.



Anexo III. Lectura de los estándares para las curvas de calibración.



Anexo II. Técnico de laboratorio realizando las curvas de calibración de los estandares.

Anexo IV. Estructuras geológicas.



Anexo IV. Fotografía de falla, y pliegue en la zona de El Derrumbo

Anexo V: Datos obtenidos de los análisis de Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), pH y

Temperatura tomados in-situ.

N	X	Y	Z	CODIGO	pH	T°	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	As (mg/L)	Ni (mg/L)	Hg (mg/L)	Cr (mg/L)	V 4 (mg/L)
1	602157	9567547	489	PPM001	6.5	26	0.493	0.559	4.710	ND	ND	ND	0.042	ND
2	601938	9567241	475	PPV002	6.5	24	0.474	0.340	0.851	ND	ND	ND	0.046	ND
3	601769	9568189	456	PPV003	5.5	24	0.513	0.211	2.219	ND	ND	ND	0.046	ND
4	602264	9566917	522	PPM004	9	27	0.507	0.105	0.190	ND	ND	ND	0.044	ND
5	602639	9566868	552	PPM005	7.5	27	0.469	0.173	2.118	ND	ND	ND	0.042	ND
6	602727	9566507	571	PPV006	5	22	0.454	0.217	1.699	ND	ND	ND	0.037	ND
7	602409	9568007	441	PPM007	6.5	25	0.477	0.000	4.042	ND	ND	ND	0.035	ND
8	602038	9565198	406	PPM008	5.5	25	0.457	0.000	2.843	ND	ND	ND	0.029	ND
9	600115	9565730	500	PPM009	4	25	0.454	0.000	3.266	ND	ND	ND	0.019	ND
10	600241	9565582	511	PPV010	5.5	23	0.442	0.008	0.172	ND	ND	ND	0.019	ND
11	598732	9564807	559	PPV011	5.5	21	0.465	0.000	1.055	ND	ND	ND	0.008	ND
12	602174	9564107	841	PPV012	5.5	20	0.525	0.000	0.804	ND	ND	ND	0.010	ND
13	602398	9563024	929	PPM013	6.5	26	0.547	0.000	2.123	ND	ND	ND	0.006	ND
14	604276	9562008	1100	PPM014	5.5	28	0.430	0.000	0.806	ND	ND	ND	0.007	ND
15	604566	9561950	1119	PPV015	5.5	19	0.531	0.000	1.009	ND	ND	ND	0.002	ND
16	605049	9561825	1163	PPV016	5.5	19	0.535	0.000	1.265	ND	ND	ND	0.002	ND
17	605294	9563857	1036	PPM017	5.5	22	0.530	0.000	0.596	ND	ND	ND	0.000	ND
18	606779	9566897	946	PPV018	5	22	1.032	0.000	2.912	ND	ND	ND	0.002	ND
19	602734	9568527	369	PPV019	5.5	25	0.765	0.000	2.698	ND	ND	ND	0.001	ND
20	603712	9569108	470	PPM020	5.5	25	0.740	0.000	3.336	ND	ND	ND	0.001	ND
21	603785	9568973	469	PPM021	6	25	1.066	0.000	2.181	ND	ND	ND	ND	ND
22	600750	9559951	1305	PPM022	6	25	1.199	0.000	1.171	ND	ND	ND	0.004	ND
23	603511	9560661	1186	PPM023	6	22	4.498	0.000	4.341	ND	ND	ND	0.002	ND

Anexo VI: Concentraciones promedio de metales pesados en ríos a nivel mundial por varios autores.

ELEMENTO	Martn and Whitfield (1983) μl/L	Maybeck (1988) μl/L	Hem (1985) μl/L
As	1.7	1+- 0.5	0.1 – 1s
Cr	1.0	0.8 +- 0.3	0.1 – 1s
Cu	1.5	2+- 1	1 – 10s
Hg	--		
Ni	0.5		
Pb	0.1		
V	1.0		
Zn	1.0		