

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingenierías**

**Determinación de elementos metálicos en el bulk de  
sedimentos de los ríos del Ecuador**

**Christian Andrés Gallardo Calvopiña**

**Ingeniería Ambiental**

Trabajo de titulación presentado como requisito  
para la obtención del título de  
Ingeniero Ambiental

Quito, 31 de agosto de 2018

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO  
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN  
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Determinación de elementos metálicos en el bulk de sedimentos de los ríos  
del Ecuador**

**Christian Andrés Gallardo Calvopiña**

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Valeria Ochoa-Herrera, Ph.D.

Laurence Maurice, Ph.D.

Firma del profesor

---

---

Quito, 31 de agosto de 2018

## **DERECHOS DE AUTOR**

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: \_\_\_\_\_

Nombres y apellidos: Christian Andrés Gallardo Calvopiña

Código: 00115145

Cédula de Identidad: 1716564313

Lugar y fecha: Quito, 31 de agosto de 2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco de manera especial a mis padres y mi familia por haberme apoyado durante todo el trayecto de mi carrera en la USFQ. Así mismo, agradezco a Valeria Ochoa por su excelente labor como coordinadora y profesora de Ingeniería Ambiental, y por haberme guiado durante mi proyecto de titulación, de igual forma a Natalia Carpintero, quien colaboró en el análisis y desarrollo del mismo. A Laurence Maurice por su colaboración en la metodología analítica y control de la calidad de los datos y su interpretación.

## RESUMEN

Los metales son unos de los contaminantes de mayor preocupación a escala global, debido a su toxicidad, persistencia, y potencial de bioacumulación y biomagnificación en las cadenas tróficas. No obstante, elementos como Cu, Co, Cr, Mn, Mo, Zn son indispensables para la vida, aunque en altas concentraciones pueden ser tóxicos. El objetivo del presente estudio fue determinar las concentraciones de elementos metálicos en los sedimentos de los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. Las concentraciones de los elementos metálicos en los sedimentos fueron comparadas con la normativa canadiense ya que en el Ecuador no hay normativa al respecto, y se evaluaron las posibles fuentes de contaminación por actividades antropogénicas. Adicionalmente, se compararon las concentraciones de los elementos metálicos en sedimentos con las concentraciones en las aguas de superficie, en los mismos puntos de muestreo, para establecer si existen posibles correlaciones. En base a los resultados estadísticos y gráficos de cajas, el método de digestión de plancha de calentamiento fue elegido para determinar las concentraciones de los elementos mayoritarios (Mg, Fe, Al, Ca) y minoritarios (Zn, As, Mn, Mg, Cu, Co, Al, Ni, Cr, V) en los sedimentos ya que presentó mejores porcentajes de recuperación del material de referencia certificado. Los rangos de los elementos mayoritarios encontrados en los sedimentos fueron Mg: 0.37-1.01%, Al: 6.22-8.55%, Ca: 0.56-4.43% y Fe: 1.91-5.16 %, mientras que los de los elementos traza son: Ba: 0.26-78.61  $\mu\text{g/g}$ , Mn: 2.15- 35.64  $\mu\text{g/g}$ , V: 0.06-3.03  $\mu\text{g/g}$ , y Cr: 0.26-1.57  $\mu\text{g/g}$ . Las concentraciones de metales determinados en el presente estudio se compararon con la normativa canadiense para la protección y manejo de la calidad de los sedimentos, en donde se encontró que los ríos Guayas, Aguarico, Esmeraldas y Guayllabamba exceden los niveles de bajo efecto "LEL" de 2% para el Fe en un factor de 2.58, 2.17, 2.12 y 2.06, respectivamente; para el Cr, cuyo "LEL" es 26  $\mu\text{g/g}$  en un factor de 3.32, 2.47, 3.32, 2.64, respectivamente; y para el Mn, con un límite máximo permisible de 460  $\mu\text{g/g}$  en un factor de 2.09, 1.44, 1.28, 1.31 , respectivamente; mientras que el río Pastaza y Zamora exceden el "LEL" para el Fe por un factor de 1.71 y para el Cr en 3.22 y 2.87, respectivamente. No obstante, para el resto de metales (Mg, Al, Ca, Ba, V) no existe un límite máximo permisible en la normativa canadiense. La presencia de Mn podría estar relacionada a las actividades petroleras en los ríos Aguarico y Esmeraldas, presentando concentraciones entre 591.28 y 666.63  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente pero Mn no sobrepasa la normativa canadiense. Finalmente, en los ríos del presente estudio, no existe correlación entre las concentraciones de metales en los sedimentos y en el agua.

Palabras clave: Elementos mayoritarios, elementos minoritarios, digestión, sedimentos, ríos, Ecuador

## ABSTRACT

Metals are among the major environmental pollutants concern worldwide, due to its toxicity, persistence, bioaccumulation and biomagnification. Elements such as Cu, Co, Cr, Mn, Mo, Zn are essential for life, however, an excess may lead toxicity. The objective of the present study was to standardize the microwave and heating plate protocol of digestion, as well as to determine metal concentrations of the rivers Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba, Zamora and compare them with the Canadian regulation in order to determine its possible source of contamination. ANOVA analysis was used to determine significant differences among the two digestion methods, and box charts were implemented to quantify the dispersion between the recovery percentages with the media. In order to determine the concentrations in sediments of the major elements (Mg, Fe, Al, Ca) and trace elements (Zn, As, Mn, Cu, Al, Ni, Cr, and V), the heating plate method was chosen due to its better recovery percentages. The range of the major elements found were: Mg: 0.37-1.01, Al: 6.22-8.55, Ca: 0.56-4.43, Fe: 1.91-5.16 %, while the concentrations of the minor elements were: Ba: 0.26-78.61, Mn: 2.15- 35.64, V: 0.06-3.03, Cr: 0.26-1.57  $\mu\text{g/g}$ . The concentrations of metals of the present study were compared with the lowest effect level "LEL" of the Canadian law for the protection and management for aquatic sediments. It was found that Guayas, Aguarico, Esmeraldas, Guayllabamba, exceed the lowest effect level of 2 % for Fe in a factor of 2.58, 2.17, 2.12 y 2.06, respectively; for Cr, which lowest effect level is 26  $\mu\text{g/g}$ , in a factor of 3.32, 2.47, 3.32, 2.64 and for Mn, with a maximum permissible limit of 460  $\mu\text{g/g}$ , in a factor of 2.09, 1.44, 1.28, 1.31, while Pastaza and Zamora rivers exceed the "LEL" for Fe in a factor of 1.71 and Cr in 3.22 and 2.87 respectively. However, for the other metals (Mg, Al, Ca, Ba, V) there is no lowest effect level ("LEL") for the Canadian regulation. According to the literature, it was found that Mn has greater influence due to oil activities in Aguarico and Esmeraldas, with a concentration between 591.28 y 666.63  $\mu\text{g/g}$ . Finally, the concentration of metals in water and sediments in the rivers of the present study do not show a correlation.

Key words: Major elements, minor elements, digestion, sediments, rivers, Ecuador

## Tabla de contenido

RESUMEN .....	5
ABSTRACT .....	6
1. Introducción .....	10
2. Materiales y métodos.....	13
2.1 Área de estudio .....	13
2.2 Muestreo .....	14
2.3 Reactivos .....	17
2.4 Caracterización físico-química .....	17
2.5 Mineralización de los sedimentos por horno microondas .....	18
2.6 Mineralización de los sedimentos por el método de plancha de calentamiento .....	18
2.7 Elementos metálicos.....	19
3. Resultados y Discusiones. ....	20
3.1 Parámetros in situ .....	20
3.2 Parámetros físico-químicos .....	24
3.3 Análisis comparativo de métodos de digestión.....	26
3.4 Comparación e identificación de posibles fuentes de contaminación.....	31
3.5 Correlación entre las concentraciones de elementos metálicos en aguas de superficie y sedimentos .....	39
4. Conclusiones .....	43
5. Referencias bibliográficas .....	44

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros in situ y caracterización físico-químicos en los ríos Esmeraldas, Guayas, Zamora, Pastaza, Aguarico, Guayllabamba. ....	23
Tabla 2. Coeficientes de correlación de Pearson de elementos mayoritarios y minoritarios entre la matriz agua y sedimentos de los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. ....	40

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Puntos de muestreo en los diferentes ríos en las provincias del Ecuador. .... 17
- Figura 2. Gráfico de cajas de los porcentajes de recuperación en función del CRM (1646a NIST, Maryland, USA) para los metales Mg, Fe, Ba, V, Cr por el método de digestión de horno microondas y plancha de calentamiento ..... 30
- Figura 3. Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos analizados en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. En la figura se incluye los niveles de bajo efecto “LEL” para Fe de la guía para la protección de la calidad de sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18]. ..... **Error! Bookmark not defined.**3
- Figura 4. Concentración de elementos menores en los sedimentos analizados en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. En la figura se incluye los niveles de bajo efecto “LEL” para el Cr y Mn de la guía para la protección de la calidad de sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18].**Error! Bookmark not defined.**4
- Figura 5. Influencia de pozos petroleros, roturas de oleductos y extracción minera en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. .... 43

# 1. Introducción

Los ríos constituyen los principales sumideros de aguas residuales en los países en vías de Desarrollo [1]. El Ecuador posee importantes reservorios de agua que abastecen a la población, por lo que su principal causa de deterioro es la generación y descargas de aguas residuales sin previo tratamiento [2]. De hecho, alrededor del 90% de la contaminación generada en las zonas urbanas y rurales se transporta por los ríos que posteriormente desembocan en el mar [3]. De acuerdo a Benítez y colaboradores (2018), alrededor del 81% de la contaminación de los ríos se produce por aguas residuales domésticas y el 19% por descargas industriales, conteniendo así elevadas concentraciones de materia orgánica, metales, plásticos, y contaminantes emergentes que alteran los ecosistemas y ponen en riesgo a la salud humana [2]. No obstante, debido a los altos costes de implementación y de mantenimiento, el Ecuador trata solamente el 8 % de sus aguas residuales; como por ejemplo la que se encuentra en el Distrito Metropolitano de Quito (DMQ) que trata solamente el 3% de su vertido municipal [4]. La recolección de aguas residuales de Quito consiste en 2500 km de alcantarillado que son descargados directamente a los ríos Monjas, Machángara, San Pedro y Guayllabamba sin tratamiento previo [5]. Actualmente, el DMQ cuenta con una planta de aguas residuales (PTAR) ubicada al sur de la ciudad que trata un caudal de 100 L/s, con lo cual se benefician alrededor de 75000 personas [4]. De igual forma, existe otro proyecto de construcción de una PTAR a largo plazo denominado Vindobona, con una capacidad de 70 veces la PTAR actual, cuyo objetivo es tratar un caudal de 755000 L/s de los ríos Machángara, Monjas, San Pedro, Chiche y Guayllabamba, interceptados desde la Tola baja hasta San Antonio. [6]. Igualmente, se pretende construir 3 plantas de generación hidroeléctrica con una capacidad total de 43 MW [6]

Por otra parte, los metales son de especial importancia porque algunos son considerados elementos esenciales para la vida, como el Cu, Co, Cr (III), Mn, Mo, Zn ya que

están envueltos en funciones metabólicas; no obstante, los metales en exceso pueden provocar efectos dañinos para la salud [7, 8]. Elementos como el As, Pb, Sb, Ba, Cd, Hg son tóxicos en bajas concentraciones y no representan ningún beneficio [7]. Mientras que el Ni y V actúan en ciertas funciones biológicas en plantas y animales [8]. Por otra parte, en los sistemas acuáticos los metales pueden ser trazadores de actividades antropogénicas ya que son persistentes y no son biodegradables, por lo que tienden a acumularse en los sedimentos mediante procesos físico-químicos y biológicos como la adsorción, sorción, precipitación y formación de complejos [9].

Sin embargo, algunos de ellos como el Pb son contaminantes de alto riesgo por su elevada persistencia, y potencial de bioacumulación y biomagnificación, aunque su concentración depende principalmente de la disponibilidad de oxígeno disuelto, temperatura, dureza y pH [8]. Los metales se encuentran biodisponibles en el ecosistema de manera natural, mediante la lixiviación de las rocas o erupciones volcánicas, mientras que también pueden estar presentes en aguas residuales que son descargadas en cuerpos de agua dulce sin previo tratamiento provenientes de diferentes actividades antropogénicas petroleras, mineras, industriales, por deposición atmosférica y escorrentía [10, 11].

Dentro de los metales se encuentran los elementos mayoritarios que están presentes en la tierra en mayor concentración, es decir mayor al 1% en peso y corresponden a K, Mg, Na, Mn, Fe, Al, Ca. Mientras que los elementos traza (As, Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, V) tienen una concentración menor al 0,1% en peso [9, 11, 13]. Los metales pesados son elementos químicos inorgánicos cuyos pesos moleculares son superiores al del hierro (55.85 g/mol), con excepción del Cr (52.01g/mol), Mn (54.44g/mol), cuyos pesos moleculares son menores [12]. Dentro de estos, el Cd, As, Cr (VI) y Ni son compuestos carcinogénicos, mientras que el Pb, Co y Sb están catalogados como posibles carcinogénicos [7].

Por otra parte, los sedimentos son los principales sumideros de elementos metálicos en los cuerpos de agua porque no son biodegradables y tienden a acumularse en los sólidos suspendidos, y mediante procesos físico-químicos se absorben, sedimentan, precipitan y forman complejos [10]. La acumulación de metales en sedimentos tiene un alto valor científico e histórico en el estudio de la contaminación de los ríos, especialmente en periodos de alta precipitación, ya que la erosión de los suelos es la principal vía de ingreso de estos contaminantes a los ríos [8, 13]. La presencia de metales en el medio ambiente está relacionado con la variación de la salinidad, pH, potencial redox ya que puede permitir la resuspensión y magnificación de su toxicidad [13]. Sin embargo, la concentración de metales en los sedimentos difiere en base al tamaño de partícula, siendo la arcilla y el limo la fracción fina por las cuales los metales tienen la mayor afinidad, mientras que la arena constituye la fracción gruesa [14, 15].

De acuerdo a la literatura, existen pocos estudios sobre la determinación de elementos metálicos en sedimentos de los ríos del Ecuador. En el proyecto multi-disciplinario de investigación llamado MONOIL sobre monitoreo ambiental, salud y petróleo en el Ecuador se ha encontrado que la concentración de Fe, Al, Mn, Mg en las cuencas de los ríos Aguarico y Esmeraldas sobrepasan los límites establecidos por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) para el nivel de efecto mínimo (Lowest Effect Level) “LEL” y severo (Severe Effect Level) “SEL” . Por lo que las actividades petroleras en el río Aguarico y Esmeraldas influyen en los altos niveles de Mn y Na, mientras que el Fe, Al y K, dependen mayormente de fuentes naturales [10]. De igual forma, según Ponce y colaboradores, las zonas de Portovelo- Zaruma, Ponce Enríquez, Santa Rosa y Nambija, ubicadas al sur del país, en la cuenca del río Puyango, constituyen los lugares de mayor explotación minera, en donde se reportan altas concentraciones de metales pesados como Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb [16]. Dichos metales son de especial importancia ya que fueron analizados en agua y

sedimentos, con lo cual se puede establecer una posible fuente de contaminación por actividades mineras [16] Cabe mencionar que en el Ecuador no existe normativa vigente para sedimentos, mientras que para la matriz agua se emplea el acuerdo 097A del TULSMA (Texto Unificado de Legislación Ambiental) para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, así como también los límites máximos permisibles para la descarga a un cuerpo de agua dulce [17].

El objetivo principal de este estudio es determinar las concentraciones de elementos metálicos, entre los que se incluye los elementos mayoritarios (K, Mg, Na, Mn, Fe, Al, Ca) y traza (Zn, As, Mn, Mg, Cu, Co, Hg, Al, Ni, Cr, V, Ag) en el “bulk” de los sedimentos de 6 ríos ubicados en las principales ciudades del Ecuador: Esmeraldas en el río Esmeraldas, Quito en el río Guayllabamba, Lago Agrio en el río Aguarico, Loja en el río Zamora, Guayaquil en el río Guayas, y Puyo en el río Pastaza. Durante la primera fase del estudio se estandarizó el protocolo de digestión de sedimentos (microondas de digestión y plancha de calentamiento) y se compararon las concentraciones de metales en los sedimentos con las concentraciones recomendadas para niveles de bajo efecto “LEL” de la guía para la protección de la calidad de sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18]. Finalmente, se evidenciaron las correlaciones entre las concentraciones de metales en los sedimentos con las concentraciones en el agua y se identificaron las posibles fuentes de contaminación.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1 Área de estudio**

El Ecuador cuenta con una población de 16.6 millones de habitantes [19] y es el décimo primer país más poblado de Latinoamérica entre 20 países [1]. El Ecuador tiene una extensión de 256,370 km<sup>2</sup>, en los cuales se distribuyen 25 provincias y 205 cantones, al norte

limita con Colombia, al sur y este con Perú, al oeste con el Océano Pacífico. El área de estudio fue delimitada en el Ecuador continental y las muestras se tomaron en diferentes ríos en las principales ciudades en las tres regiones Costa, Sierra y Oriente. La región litoral se caracteriza por un clima tropical, con una temperatura media anual de 30°C. La región interandina o Sierra contempla un clima frío con una temperatura media anual de 14 °C. Finalmente la región Oriental tiene un clima húmedo y con una temperatura media anual de 27°C [20].

En el Ecuador existen alrededor de 79 cuencas hidrográficas, de las cuales 72 vierten al Océano Pacífico y 7 de ellas al Amazonas [21]. La cuenca del río Guayas tiene una extensión de 43181.86 km<sup>2</sup> cuya fuente se origina en la cordillera de los Andes y desemboca en el mar. De la misma manera, la cuenca del río Esmeraldas tiene una extensión de 32078. 27 km<sup>2</sup>, en la cual desemboca el río Guayllabamba, y se caracteriza por estar ubicada en una zona con abundante precipitación. Mientras que la cuenca del río Pastaza se origina en la cordillera de los Illangates y tiene una extensión de 32154.88 km<sup>2</sup> [19]. La cuenca del río Guayllabamba, con una extensión de 4.797 km<sup>2</sup>, se ubica en la región interandina y recorre 5 cantones de Pichincha [22]. El río Zamora, por su parte, se ubica al sur del país y tiene una extensión de 10000 km<sup>2</sup> [23]. Finalmente, el río Aguarico tiene una extensión de 390 km<sup>2</sup>, en donde sus afluentes se originan en la cordillera oriental de los andes [20].

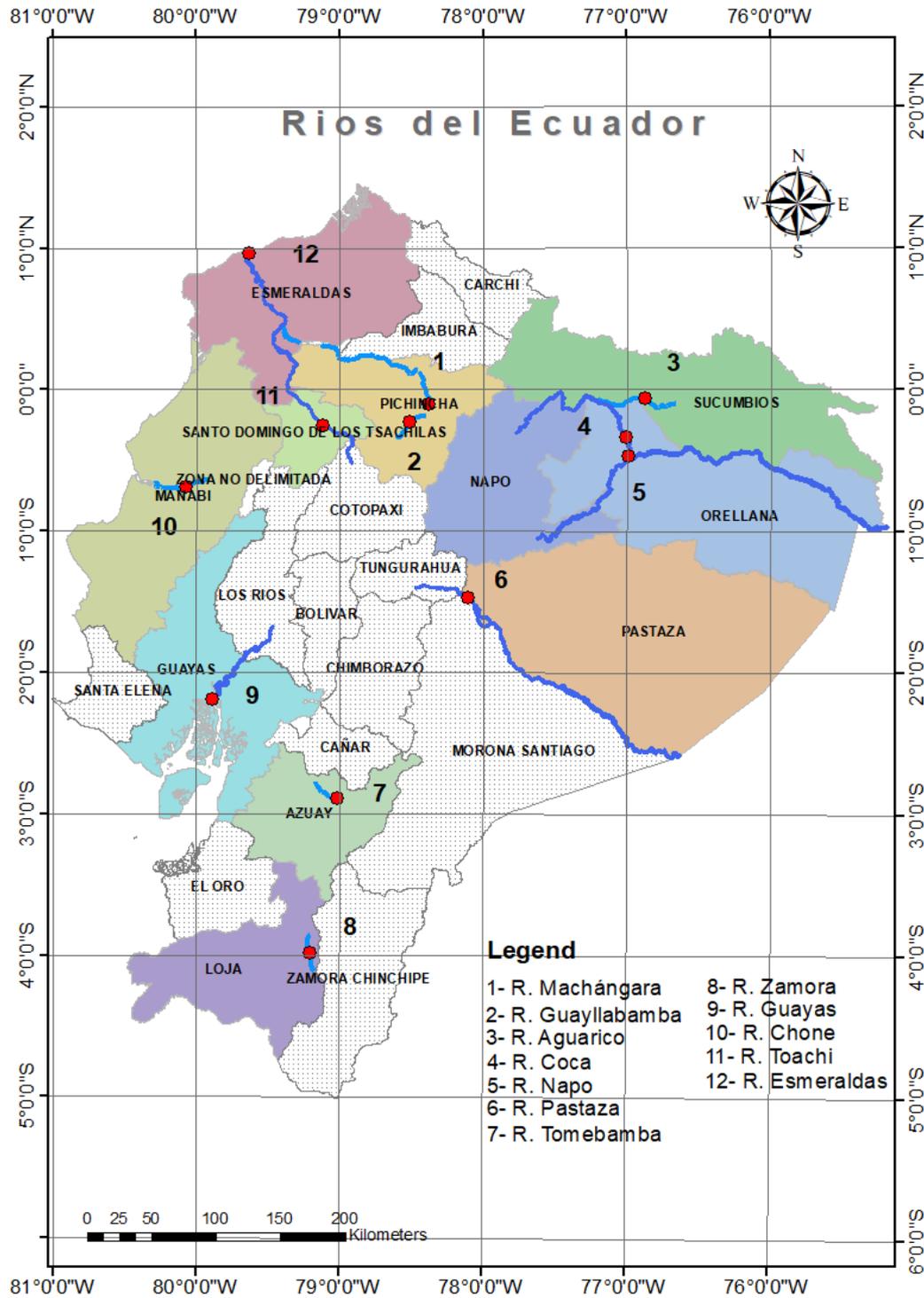
## **2.2 Muestreo**

El muestreo se realizó desde el 30 de julio hasta el 29 de noviembre del 2016 y se distribuyó en 6 salidas de campo en las que se incluyeron las regiones Costa, Sierra y Oriente del Ecuador. La Figura 1 representa los puntos de muestreo en las diferentes provincias del Ecuador, además en el Anexo A se presentan las coordenadas geográficas. Muestras

puntuales fueron tomadas en cada uno de los ríos analizados, se tomó una muestra simple de sedimentos arcillosos del río con tamaño prevalente de partículas  $< 4 \mu\text{m}$  a una profundidad de un metro, además de una muestra de agua. Con el fin de evitar interferencias al momento de digerir las muestras, se evitó en lo posible recolectar muestras de sedimento arenoso que tienen tamaños de partícula en el orden de los milímetros. Para recolectar la muestra de sedimento se utilizaron guantes de nitrilo sin polvo para evitar contaminación de metales, y bolsas de polietileno cerradas herméticamente en donde fueron depositados los sedimentos. Las muestras se almacenaron en coolers con hielo seco hasta ser transportadas al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad San Francisco de Quito (LIA- USFQ), en donde se preservaron congeladas. De igual manera, las muestras de agua se recolectaron a orillas de los ríos en botellas de PET de 1L para evitar la adsorción de iones, posteriormente fueron almacenadas con paquetes de hielo a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En los diferentes puntos de muestreo se tomaron las coordenadas geográficas en UTM- WGS 84 mediante un GPS Garmin etrex 10. Los parámetros in situ: pH (método SM 4500-OG), conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) (método SM 2510 B), oxígeno disuelto (OD)(mg/L) (método SM 4500-OG), temperatura (T)( $^\circ\text{C}$ ) (método EP 170.1), potencial óxido-reducción (ORP) (mV) (método SM2580B) fueron medidos con un multiparámetro Thermo Scientific Model A329 (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA). La turbidez fue medida con un turbidímetro Thermo Scientific Model AQUAFast AQ4500 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

Una vez finalizada la campaña de muestreo, los sedimentos fueron liofilizados empleando un liofilizador Freeze Dryer (ILSHINBioBase, China), y posteriormente fueron depositados en una funda de polietileno herméticamente sellada. Los sedimentos liofilizados fueron pulverizados para obtener una muestra homogénea mediante un mortero de cerámica con un tamiz de tamaño de poro selectivo de  $500 \mu\text{m}$ .



*Figura 1. Puntos de muestreo en los diferentes ríos en las provincias del Ecuador.*

### **2.3 Reactivos**

Para la caracterización de DQO,  $\text{DBO}_5$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  fueron empleados los reactivos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%) (H.V.O, Quito, Ecuador),  $\text{ZnCl}$  (2%) (Loba Chemicals, Mumbai, India),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (99%) (H.V.O, Quito, Ecuador),  $\text{NaOH}$  (99%) (Fischer Scientific, Hampton, USA),  $\text{DMP}$ ,  $\text{BaCl}_2$  (36%),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (H.V.O, Quito, Ecuador),  $\text{NaCl}$  (H.V.O, Quito, Ecuador). De igual forma, para la mineralización de las muestras se utilizó  $\text{HF}$  (40%),  $\text{HNO}_3$  (65%),  $\text{HCl}$  (37%) (Merck, Massachusetts, USA), y un CRM (Certified Reference Material) 1646a (NIST, Maryland, USA). Finalmente, se utilizó una solución multielemental (Sigma Aldrich Multielemental Standard Solution 6. USA) y una solución de Arsénico (Arsenic Atomic Absorption Standard, USA) para preparar las curvas de calibración.

### **2.4 Caracterización físico-química**

En el LIA- USFQ se realizó la caracterización físico-química de las muestras de agua, en las que se determinaron los siguientes parámetros: DQO total, en la que se utilizó una muestra no filtrada y DQO soluble (mg/L) (método SM5220B) empleando un espectrofotómetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), los sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos totales (ST) (mg/L) (métodos SM 2540 B, SM 2640 D respectivamente) fueron determinados gravimétricamente empleando filtros Whatman de 1.2  $\mu\text{m}$ . Cloruros (mg/L) (método SM4500  $\text{Cl}^-$  D), amonio (mg/L) (método SM4500  $\text{NH}_3$  D) y

nitrate (mg/L) (method SM 4500 D) were measured using selective electrodes with the multiparameter Thermo Scientific Model A329 (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA). Sulfate (mg/L) ( $\text{SO}_4$ -method SM 426 C), phosphates (mg/L) ( $\text{PO}_4$ -method SM 4500-P B) were measured colorimetrically with Smart 3 LaMotte (Baltimore, USA), according to the method of reduction of zinc and ascorbic acid. Additionally, the  $\text{DBO}_5$  (mg/L) (method SM 5210 B) was measured using OxiTop Box WWT equipment, Nitrification Inhibitor and microtablets of NaOH.

## **2.5 Mineralización de los sedimentos por horno microondas**

The cleaning of the vials was performed with ultra-pure water and subsequently a regent solution was prepared consisting of a mixture of 60 mL of HCl (20%)/H<sub>2</sub>O (80%) and 60 mL of HNO<sub>3</sub> the same as was placed in the vials completing a total volume of 10 mL. In continuation the vials were placed in the microwave oven TOPwave Analytikjena (Analytik jena, jena, Germany). The EPA 3051A [24] method was used for acid digestion assisted by microwave oven, in which in the first and second run 100 mg of the sample was duplicated for 3 rivers, and also 2 blanks and 1 Certified Reference Material (CRM) for sediments. Subsequently 9 mL of HNO<sub>3</sub> (65%), 3 mL of HF (40%) and 2 mL of HCl (37%) and the vials were placed in the microwave oven TOPwave Analytikjena (Analytik jena, jena, Germany). Finally, the digested liquid product of the triacid attack, which was 7-9 mL approximately due to the volatilization of the reagents by the change in pressure and temperature, was added to a 25 mL flask and placed in a 15 mL falcon tube for its subsequent measurement in the ICP-OES.

## **2.6 Mineralización de los sedimentos por el método de plancha de calentamiento**

Para la digestión por plancha de calentamiento (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA) se empleó el método EPA 3050B [24] en el cual se pesó en la primera y en la segunda corrida 100 mg de sedimentos de 3 ríos y se preparó un blanco y un CRM en envases Savilex, y se añadió 0.75 mL de HF (40%). Las muestras se sometieron a un baño de ultrasonido (Branson, MO, USA) por 15 min. Para oxidar la materia orgánica presente en los sedimentos, se añadieron 0.5 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) y se calentó a 90°C por 2h. Posteriormente se añadieron 2.25 mL de HCl y se mantuvo una temperatura de 40°C durante la noche (8 horas aproximadamente). Finalmente se aforó la muestra digerida de 5-7 mL aproximadamente, siendo este un rango variable debido a la volatilización de los reactivos en contacto con diferentes temperaturas, en un balón de 25 mL y se colocó en tubos falcon para la medición en el ICP-OES.

## **2.7 Elementos metálicos**

El análisis de elementos metálicos se realizó por Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) empleando el equipo ThermoScientific iCAP 7400 (ThermoScientific, Waltham, MA USA) en el LIA-USFQ. Los elementos mayoritarios analizados fueron: Mg, Fe, Al, Ca; mientras que los traça fueron: Zn, As, Mn, Mg, Cu, Co, Al, Ni, Cr, V.

Las muestras fueron analizadas en configuración radial y axial, dependiendo de cada elemento y de su concentración en la matriz de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 2% v/v. Las longitudes de onda correspondientes a cada elemento fueron las siguientes: Al (396.152 nm), Ba (455.403 nm), Co (288.616 nm), Ni (231.604 nm), As (193.759 nm), Cu (324.754 nm), Cd (226.502 nm), Mn (257.610 nm), Sr (407.771 nm), Sb (206.833 nm), V (292.402 nm), Zn

(213.856 nm). Pb (220.353 nm), Mo (202.030 nm), Ti (334.941 nm), Al (308.215 nm), Mg (279.553 nm), Ca (317.933 nm), Cr (267.716 nm), Fe (259.940 nm), Si (212.412 nm). La curva de calibración fue construida con 10 soluciones estándares entre 5 y 5000 µg/L, a partir de una solución multi-elemental de 100 mg/L (SigmaAldrich multielement estándar solution 6, USA). De la misma manera, se midieron los blancos, con los cuales se determinó el límite de cuantificación (LC) y límite de detección (LD), mientras que con el material de referencia certificado (Standard Reference Material 1646a, NIST, USA) se determinó la reproductibilidad, precisión y porcentaje de recuperación mediante las siguientes fórmulas:

$$LC=10*\sigma \text{ Blancos} \quad (1)$$

$$LD=3*\sigma \text{ Blancos} \quad (2)$$

$$\text{Reproductibilidad} = \frac{\text{Conc. media CRM}-\text{Conc. certificada CRM}}{\text{Conc. CRM}} \quad (3)$$

$$\text{Precisión} = \frac{\sigma \text{ CRM}}{\text{Promedio [CRM]}} * 100 \quad (4)$$

$$\text{Recuperación} = \frac{\text{Conc. análisis}}{\text{Conc. certificada}} * 100 \quad (5)$$

$\sigma$  : desviación estándar

CRM: Certified Reference Material

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Parámetros *in situ*

Los valores de los parámetros *in situ* medidos se muestran en la Tabla 1, con sus promedios.

El pH es uno de los parámetros más relevantes en los cuerpos de agua puesto a que determina la especiación de los metales en los sedimentos. Los 6 ríos analizados muestran una variación entre 6.99 y 7.92, por lo que en comparación con la norma ecuatoriana no sobrepasa el límite máximo permisible para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios (entre 6.5 y 9) [17].

Por otra parte, la conductividad se encuentra en un rango entre 48.37 y 4137.33  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El río Esmeraldas presenta una conductividad de 938.53  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , se debe a intrusión de agua marina con concentraciones elevadas de Na y Mg, lo que favorece la transmisión de la corriente eléctrica [25]; mientras que el río Guayas presenta un valor de 4137.33  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pues el muestreo se realizó en una zona industrial y posiblemente este valor se deba a la descarga de efluentes cargados de iones Na y Mg, además de sales [10]. Los ríos Aguarico y Pastaza presentan una conductividad de 57.01 y 48.37  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente; probablemente presentando influencia directa de la geología que se compone por materiales inertes que no son ionizables y como consecuencia se presenta una baja conductividad [10]. Sin embargo, según Pazmiño (2018) el río Guayllabamba tienen influencia antropogénica por descargas de aguas residuales de la industria textil, productos de limpieza, productos del hogar, fábrica de papel, producción alimenticia, animal, productos de cemento, carbonatos, hormigón, elaboración de pinturas, tintes y ensamblaje de vehículos, por lo que su valor oscila en 101.8 [26].

El OD de los ríos analizados fluctúa entre 6.08 y 7.90 mg/L. Estos valores cumplen con lo establecido por el decreto 097A para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces [17]. Los ríos Esmeraldas, Guayas, Pastaza presentan un OD de 6.53, 6.08 y 6.08, respectivamente; la temperatura fue 27.30, 26.80 y 23.4 °C para los tres ríos mencionados. Mientras que los ríos Zamora y Guayllabamba presentan valores de OD de 6.24 y 6.84 mg/L respectivamente; de acuerdo a Ramírez y colaboradores (2014) la principal afectación de estos ríos es la eutrofización debido al exceso de nutrientes provenientes de los efluentes de las ciudades de Loja y Quito, respectivamente [27].

La turbidez varía entre 2.50 y 925 NTU, y el río Guayas presenta la mayor turbidez; esto probablemente se deba a que se muestreó después de un evento de precipitación, lo que

significa que la muestra presentó altas concentraciones de sólidos suspendidos debido a la lixiviación de los suelos.

Por otra parte, los ríos analizados muestran valores del potencial óxido-reducción por debajo de 600 mV, lo que significa que los sistemas acuáticos no presentan concentraciones suficientes de oxígeno que actúe como un fuerte agente oxidante [28].

Finalmente, la temperatura de los ríos tiene una variación entre 15.4°C y 27.3°C, esto se debe a que las muestras fueron tomadas en las regiones Costa, Sierra y Oriente. Este parámetro es importante en los cuerpos de agua para la preservación de la vida acuática porque regula la disponibilidad de oxígeno disuelto. De igual manera, la temperatura cumple un rol importante en la velocidad de las reacciones químicas y por consiguiente en la disponibilidad de las especies [29].

Tabla 1. Parámetros in situ y caracterización físico-química en los ríos Esmeraldas, Guayas, Zamora, Pastaza, Aguarico, Guayllabamba..

Parámetros	Límite máximo permisible*	Río Esmeraldas	Río Guayas	Río Zamora	Río Pastaza	Río Aguarico	Río Guayllabamba
<b>pH</b>	6.5 - 9	7.92	7.31	7	6.99	7.15	7.75
<b>Conductividad (μS/cm)</b>		938.53	4137.33	101.80	48.37	57.01	474.63
<b>OD (mg/L)</b>	No < 6	6.53	6.08	6.24	6.08	7.90	6.84
<b>Turbidez (NTU)</b>		34.60	925	5.71	2.50	82.33	31.57
<b>ORP (mV)</b>		314.98	310.93	288.53	343.27	282.6	371.17
<b>Temperatura (°C)</b>	> 20 o >32	27.30	26.80	16	23.4	19.3	15.43
<b>DQO t (mg/L)</b>	40	48.37	292.67	349.73	26.85	24.83	114.34
<b>DQO s (mg/L)</b>		41.89	162.83	188.84	20.91	28.04	47.54
<b>SST (mg/L)</b>	130	27.50	939	697.50	237.50	92.50	137.50
<b>ST (mg/L)</b>	1600	1657.50	3667.50	867.50	80	242.50	160
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L)</b>		0.98	8.38	0.47	0.18	0.15	1.38
<b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>		204.91	769.58	5.75	3.72	8.73	36.43
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P (mg/L)</b>		0.153	0.455	0.34	0.04	0.977	2.98
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	1000	24.24	43.15	3.27	3.50	6.25	9.40
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N (mg/L)</b>		0.72	1.13	0.42	0.48	0.49	1.18

\* Tabla 1. Criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios. Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULSMA), Decreto 097A, Ministerio del Ambiente, Ecuador, 2015 [17]

### 3.2 Parámetros físico-químicos

Los parámetros físico-químicos (Tabla 1) fueron comparados a los criterios de calidad admisibles : 1) para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios, Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, decreto 097A, Ministerio del Ambiente del Ecuador (2015) [17], y 2) para la preservación de la vida acuática y silvestres en aguas dulces, marinas y de estuario para las descargas a cuerpos de agua dulce, Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, decreto 097A, Ministerio del Ambiente del Ecuador (2015) [17].

La DQO es una medida indirecta de la contaminación de un cuerpo de agua debido a efluentes con alto contenido de materia orgánica [25]. Dentro de los ríos analizados se encontró que los ríos Esmeraldas, Guayas, Zamora y Guayllabamba con concentraciones de 48.37, 292.67, 349.73 y 114.34 mg/L de DQO, respectivamente, sobrepasan el límite máximo permisible de 40 mg/L según la legislación ecuatoriana para la conservación de la vida acuática [17]. En el estudio similar del río Guayllabamba se registró una concentración de 32.72 mg/L, manteniéndose dentro del límite permisible; por lo que se infiere que durante dicho muestreo, el río estuvo influenciado por un evento de precipitación que diluyó su concentración [30]. Por otra parte, los ríos Pastaza y Aguarico presentan concentraciones por debajo de los límites establecidos por la legislación ecuatoriana con concentraciones de 26.85 y 24.83 mg/L, respectivamente; lo cual sugiere que estos ríos reciben menor descarga de aguas residuales y a su vez son influenciados por las constantes precipitaciones características de la región.

De igual manera, los SST varían entre 27.50 y 939 mg/L. Este parámetro está relacionado con la turbidez, puesto a que el material particulado interfiere con la refracción de la luz [25].

Los ríos Guayas, Zamora, Pastaza y Guayllabamba con concentraciones de 939, 697.50, 237.50, 137.50 mg/L, respectivamente; sobrepasan el límite máximo permisible establecido en la legislación ecuatoriana (130 mg/L) para la descarga a un cuerpo de agua dulce [17]. Por otro lado, el límite máximo permisible de acuerdo a la legislación nacional para los ST es de 1600 mg/L; en consecuencia, los ríos Esmeraldas y Guayas sobrepasan la norma por un factor de 1.03 y 2.30, respectivamente.

El nitrógeno es uno de los nutrientes o bioestimulantes esenciales para el crecimiento de plantas, animales y microorganismos. Su importancia radica en la síntesis de proteínas en los organismos vivos, y por ende su excesiva concentración da lugar a la eutrofización. El nitrógeno puede estar disponible en el ecosistema como amonio, nitritos, nitratos, nitrógeno gas [25]. En los ríos analizados se puede observar una variación de amonio ( $NH_4^+$ ) entre 0.15 y 8.38 mg/L. Por otra parte los nitratos ( $NO_3^- - N$ ) varían entre 0.72 y 1.18 mg/L, por lo que ningún río evaluado sobrepasa el límite máximo permisible de 13 mg/L según lo establecido por la legislación ecuatoriana [17].

Los aniones  $Cl^-$  pueden estar disponibles en el ecosistema mediante la lixiviación de las rocas y suelos, mientras que antropogénicamente mediante las descargas de aguas residuales, por lo cual este parámetro es un buen indicador de la fuente emisora de contaminación por descargas de aguas residuales industriales [10, 25]. La concentración de cloruros ( $Cl^-$ ) oscila entre 3.72 y 769.58 mg/L. Los ríos Esmeraldas y Guayas presentan una concentración elevada de  $Cl^-$  de 204.91 y 769.58 mg/L, respectivamente, en comparación con los demás ríos. No obstante, esto se debe a la entrada de agua marina en el caso del río Esmeraldas, mientras que en el río Guayas puede deberse a descargas de efluentes con elevada concentración de cloruros.

El fósforo es esencial para el crecimiento vegetal y animal; principalmente los ortofosfatos, ya que influyen directamente en el metabolismo vegetal al encontrarse disponibles en el ecosistema de manera soluble y son reactivos [25]. El rango de fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ) en los ríos analizados varía entre 0.042 y 2.98 mg/L, siendo el río Guayllabamba el que presenta mayor concentración y esto posiblemente se debe a que en esta subcuenca hidrográfica desembocan ríos como el San Pedro, Pisque, Intag, Pachijal, los cuales atraviesan zonas urbanas. Entre las principales fuentes de fosfatos se incluye la escorrentía y las descargas de aguas residuales, agrícolas e industriales [25, 30].

Finalmente, los sulfatos ( $SO_4^-$ ) oscilan entre 3.27 y 43.15 mg/L. Sin embargo, todos los ríos se encuentran por debajo del límite máximo permisible de 1000 (mg/L) para la descarga a un cuerpo de agua dulce [17]

### **3.3 Análisis comparativo de métodos de digestión**

Con el objetivo de comparar los dos métodos de digestión (horno microondas y plancha de calentamiento) se realizó el análisis estadístico ANOVA mediante el software OriginLab tomando los CRM's de los dos métodos de digestión para los elementos mayores y menores (Anexo B) con un porcentaje de recuperación que varía entre 79 y 121 %. Para los análisis de los elementos mayores, las soluciones mineralizadas fueron diluidas por un factor de 100 debido a que se encuentran en mayor concentración. Por lo tanto, mediante el método de horno microondas se seleccionaron el Mg y Fe, con porcentajes de recuperación de 85 y 81%, respectivamente; mientras que para el método de plancha de calentamiento fueron seleccionados el Al, Mg, Ca y Fe, con porcentajes de recuperación de 101, 97, 111 y 99% respectivamente. Por otra parte, los elementos menores se encuentran en menor

concentración por lo que no se realizó dilución del mismo. Para el método de horno microondas se seleccionó el Ba, Cu, V, Zn y Cr, con porcentajes de recuperación de 121, 90, 79, 79 y 106 %, respectivamente; y para el método de plancha de calentamiento se seleccionaron Ba, Mn, V y Cr, con porcentajes de recuperación de 93, 101, 103 y 115 %, respectivamente.

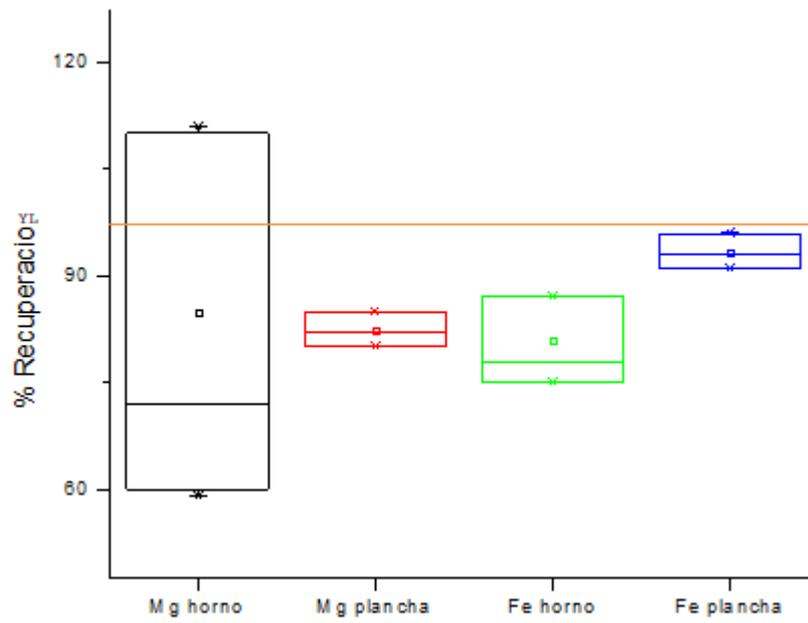
Adicionalmente, para el análisis estadístico fueron seleccionados el Mg, Fe, Ba, V y Cr ya que en ambos métodos de digestión se obtuvieron porcentajes de recuperación dentro del límite establecido.

En la Figura 2 se puede observar la distribución de los porcentajes de recuperación de los CRM de los diferentes elementos metálicos empleados. La Figura 2a muestra una mayor dispersión de datos para el Mg y Fe digeridos por el método de horno microondas, en consecuencia, la desviación estándar de los dos elementos es de 25 y 6%, respectivamente. De igual manera, en la figura 2b se muestra el método de plancha de calentamiento, en donde existe una menor dispersión y por ende una mayor precisión, con una desviación estándar de 3% para ambos metales. Los elementos menores, por su parte, presentan una menor variación en la distribución normal de los datos, teniendo una oscilación de la desviación estándar para los elementos digeridos por el horno microondas entre 6 y 12%, mientras que mediante la plancha de calentamiento se tiene una variación entre 2 y 7%.

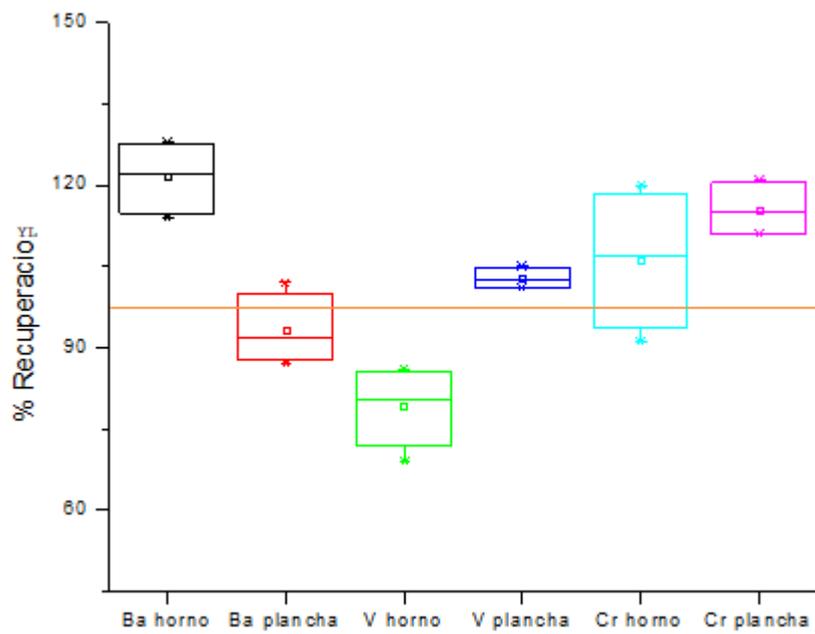
En el análisis ANOVA se tomaron en cuenta los valores F y P (Anexo D) para observar la varianza de los diferentes métodos de digestión. Por tal motivo, se establecieron criterios para aceptar o rechazar la hipótesis nula y alternativa a partir de tablas para valores críticos de F y con un nivel de confianza del 95% [31]. Como resultado de los elementos mayoritarios se tiene que el valor F calculado es de 0.66, mientras que el valor F crítico es de 3.14 [31]. En

vista de que F es mayor al calculado, se acepta la hipótesis nula, lo que significa que la media de todos los niveles son iguales y no existen diferencias significativas. Por otro lado, el valor P es de 0.59, lo que confirma el no rechazo de la hipótesis nula al ser mayor a 0.05. Por otra parte, el Ba, V, Cr presentan un F calculado y crítico de 26.94 y 3.14 respectivamente, mientras que el valor P es de  $2.99 \times 10^{-10}$ , con lo cual se concluye que se rechaza la hipótesis nula, ya que la media de los valores es significativamente diferente.

## a) Elementos mayoritarios



## b) Elementos traza



*Figura 2. Gráfico de cajas de bigote de los porcentajes de recuperación en función del CRM (1646a NIST, Maryland, USA) para los metales Mg, Fe, Ba, V, Cr por los métodos de digestión en horno microondas y en plancha de calentamiento*

Como se puede observar, estadísticamente ambos métodos no presentan diferencias significativas en la medición de elementos mayoritarios pero sí difieren en los elementos minoritarios. No obstante, se observa que la digestión por plancha de calentamiento es más eficiente que el horno microondas porque tiene mejores porcentajes de recuperación, además de cuantificar un mayor número de elementos metálicos. En consecuencia, en el Anexo C se puede apreciar que la concentración de los metales en los 6 ríos por medio de ambos métodos es diferente tanto en los elementos mayoritarios como minoritarios.

La variación del horno microondas con la plancha de calentamiento depende básicamente de parámetros controlados como el tiempo y la temperatura, y en el caso del horno, la presión. Los reactivos no se consideran un problema al comparar los dos métodos porque en ambos casos se utilizan los mismos ácidos con la misma concentración de impurezas, aunque según la EPA [24] los reactivos deben ser destilados previo a la digestión, con el objetivo de minimizar la contaminación de metales cuantificados en los blancos [24]. Según el método 3051A de la EPA [24], las interferencias del horno microondas radican en que la digestión ácida de los sedimentos provoca una elevada presión, por lo que se recuperan los vapores de la matriz por medio de condensación en las tapas, mientras que en el método de plancha de calentamiento puede existir volatilización de las muestras. Es por tal motivo que el Mg y Fe en los ríos Esmeraldas, Guayas, Pastaza, Guayllabamba presentan menores concentraciones en relación a la plancha de calentamiento. Es así también que el Ba, Cr Y V tiene la misma tendencia en los ríos Guayas y Guayllabamba. No obstante, en ambos casos las muestras de

ríos con mayor concentración son las digeridas en horno microondas y esto puede deberse a contaminación por un agente externo.

De igual manera, la variación de las concentraciones por el método de digestión de la plancha de calentamiento depende de la proporción de ácidos, así como el tiempo y la temperatura. En la plancha puede haber una distribución heterogénea de las temperaturas en los Savillex; en el microondas, igual con la distribución de la presión en los viales. Este proceso tiene una principal interferencia cuando la muestra presenta partículas arenosas, ya que es necesario volver a digerir hasta que estas desaparezcan, teniendo en cuenta las mismas concentraciones de ácidos. En este método no se presentan altas presiones ni temperaturas, aunque el tiempo de digestión puede llegar a ser muy extenso.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos se emplearon las concentraciones obtenidas por el método de digestión de los sedimentos en la plancha de calentamiento debido a que presentan mejores porcentajes de recuperación de los materiales certificados.

### **3.4 Comparación e identificación de posibles fuentes de contaminación**

Actualmente, el Ecuador cuenta con 8 proyectos hidroeléctricos distribuidos en las provincias de Napo, Sucumbíos, Zamora Chinchipe, Pichincha, Imbabura, Cañar, Azuay, El Oro, Cotopaxi, Santo Domingo de los Tsáchilas, Loja que generan alrededor de 2832 MW/h de energía, lo que podría ocasionar un incremento en el nivel de metales en los sedimentos aguas arriba del embalse por la disminución del caudal natural del río; no obstante, en el presente estudio estos proyectos hidroeléctricos son importantes porque los sedimentos muestran un estudio histórico de la contaminación a lo largo del tiempo y con esto se estarían acumulando los metales aguas arriba de los puntos de muestro, interfiriendo así con la

determinación de las posibles fuentes emisoras [32]. Esto se debe a que los proyectos hidroeléctricos cortan el cauce natural del río, lo que provoca un embalse del agua y por ende se sedimenta la materia orgánica e inorgánica presente como partículas. [33]

En las Figuras 3 y 4 se presentan las concentraciones obtenidas por el método de digestión de la plancha de calentamiento para elementos mayoritarios y minoritarios en los 6 ríos evaluados en este estudio. En el Anexo B se presentan los % de recuperación, precisión, reproducibilidad, límites de detección y cuantificación para dicho método [18]. Las concentraciones de metales fueron comparadas con los límites máximos permisibles para niveles de bajo efecto “LEL” establecidos por la guía para la protección y manejo de la calidad de los sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18].

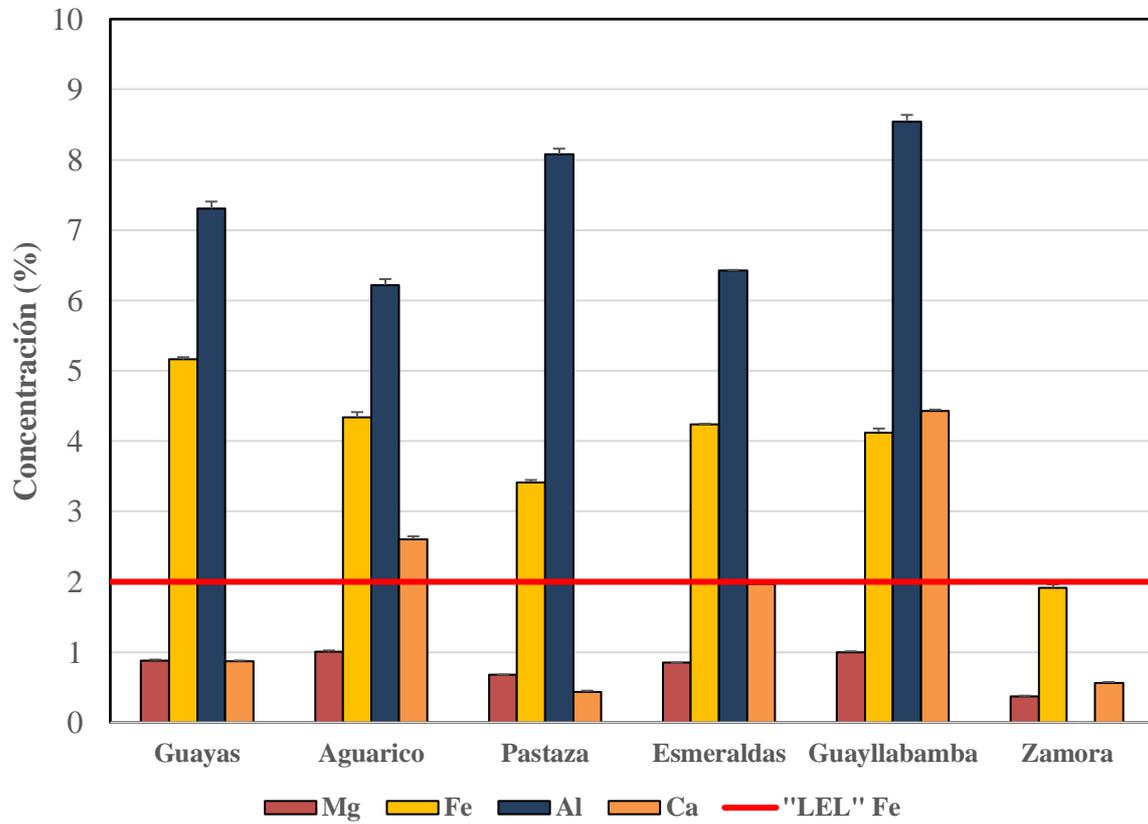


Figura 3. Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos analizados en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. En la figura se incluye los niveles de bajo efecto "LEL" para Fe de la guía para la protección de la calidad de sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18].

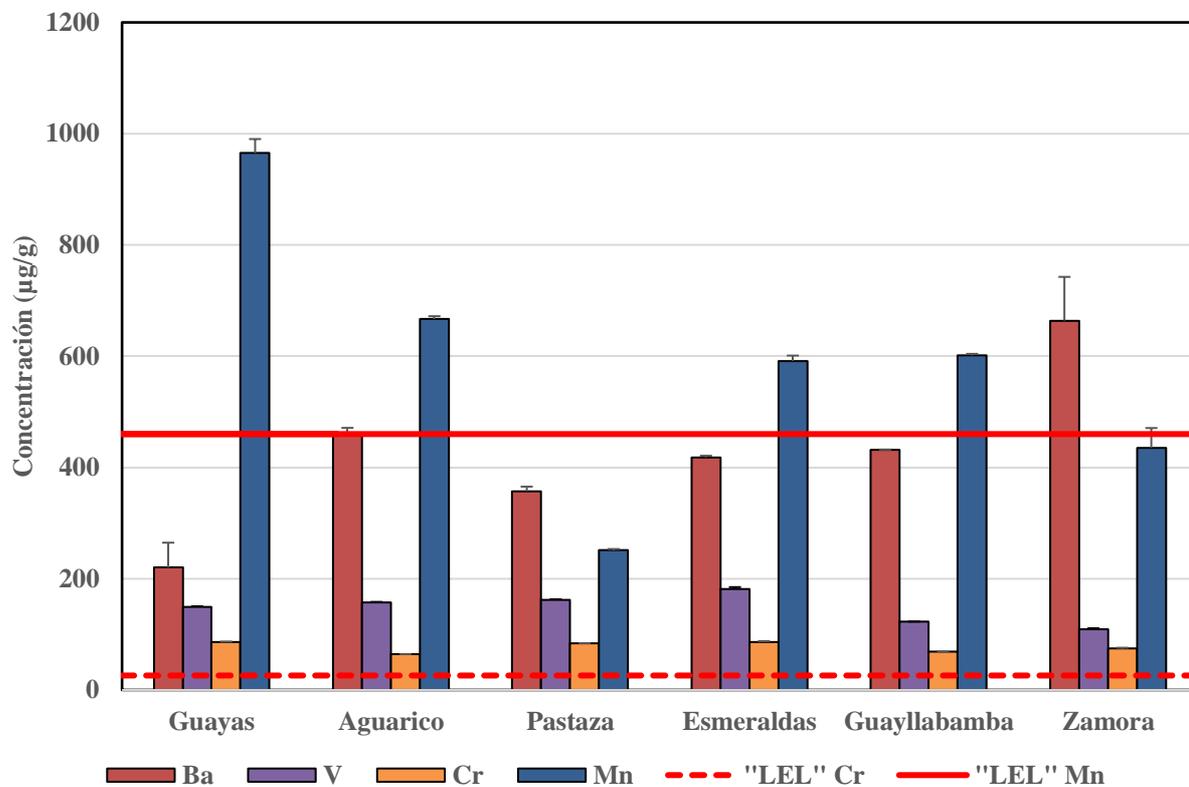


Figura 4. Concentración de elementos traza en los sedimentos analizados en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora. En la figura se incluye los niveles de bajo efecto “LEL” para el Cr y Mn de la guía para la protección de la calidad de sedimentos acuáticos de Ontario, Canadá [18].

En la Figura 3, se puede observar que el río Aguarico y Esmeraldas presentan concentraciones de Al de 6.22 y 6.43 (%) respectivamente, mientras que para el Fe las concentraciones son de 4.32 y 4.24 (%), respectivamente. Estos resultados concuerdan con el estudio realizado por Pérez y colaboradores [10] en donde se cuantificaron los elementos mayores en la fracción fina de los sedimentos de los ríos Napo, Aguarico y Esmeraldas, influenciados por actividades petroleras y se encontraron valores de 7.31 % de Al y 3.95 % para el Fe para el río Aguarico [10]. Mientras que para el río Esmeraldas se obtuvieron valores de 8.23 % para el Al y 4.59 % para el Fe [10]. Según la guía para la protección y manejo de la calidad de los sedimentos acuáticos de Ontario, cuando la concentración de Fe excede de 2% se presenta un nivel de bajo efecto “LEL” para la biota acuática. Es así que en el presente estudio se encontraron niveles de hasta 5.16%, excediendo así en un factor de 2.58 el límite establecido. Se encontró además que los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba superan las concentraciones máximas permisibles por factores de 2.58, 2.17, 1.71, 2.12, 2.06, respectivamente. Pero estos criterios fueron establecidos para ríos y cuerpos de agua en zona boreal y no en zona tropical. Los suelos tropicales están caracterizados por altos contenidos en Fe y Al debido a sus altos niveles de alteración.

El Al y el Fe se presentan en mayor concentración en relación a los demás elementos mayoritarios. De igual manera, en un estudio realizado por Adamu y Nganje (2015), sobre la bahía de Mamfe y Oban Massif, Nigeria, se reportó que la corteza terrestre se compone del 8.1% de Al que generalmente se presentan como silicatos, y esto explica su abundancia en los sedimentos analizados, teniendo una variación de 6.4-8.5% lo que indica que principalmente

su fuente es de origen natural [34]. En cambio, el Fe se encuentra disponible en los suelos en una concentración del 5% [34], es por tanto que tiene una similitud con los valores encontrados en los sedimentos, variando de 1.9 a 5.1%, por lo que se infiere que su origen proviene de fuentes naturales. Igualmente, un valor bajo de pH produce un aumento en la solubilidad del hierro y un incremento de su concentración en la matriz agua.

Por otra parte, el Mn (Figura 4) presenta una concentración de 666.63 y 591.28  $\mu\text{g/g}$  en los ríos Aguarico y Esmeraldas, respectivamente. De igual manera, en el estudio de Pérez, descrito previamente se reportaron niveles de 862.21 y 672.57  $\mu\text{g/g}$  para los ríos mencionados [10] con lo cual se puede observar que existe una ligera diferencia, probablemente debida a que el lugar y la época de muestreo en ambos ríos fueron diferentes. En un estudio realizado por Shanbehzadeh et al. (2014) en Iran, en donde se determinó la variación de metales pesados en aguas y sedimentos, se observó que la época del año afecta la concentración de metales en ambas matrices porque en invierno se incrementa el flujo de agua y con ello la turbulencia favorece la resuspensión de metales en el agua [35]. Mientras que en verano se incrementa la temperatura y la evaporación, por lo que aumenta la concentración de metales en el agua y en los sedimentos debido a la transferencia de iones [36]. Cabe destacar, que en el presente estudio las muestras fueron recolectadas en época de baja precipitación. En los ríos analizados, exceptuando el Zamora, se puede observar que se supera la norma establecida por la legislación canadiense (460  $\mu\text{g/g}$ ) [18]. El Mn se encuentra en la naturaleza de manera natural por medio de la erosión de rocas y material parental [13]. Sin embargo, según Pérez y colaboradores [10], elevadas concentraciones de Mn puede deberse a actividades petroleras y básicamente provienen del vertido de aguas de formación. De acuerdo a El Baz y Khalil (2018) en un estudio sobre la contaminación de metales traza en la costa Mediterránea de Egipto, se encontró Mn en una concentración promedio de 553.2  $\mu\text{g/g}$  y esto probablemente esté influenciado por fertilizantes, descarga de aguas residuales, y

utilización de diésel en los motores de embarcaciones [15]. De igual forma, Ponce et al. (2015), en un estudio realizado al sur del Ecuador sobre el impacto de las actividades mineras, reportó concentraciones de Mn entre 901 y 2560  $\mu\text{g/g}$ , siendo superiores a las reportadas en el presente estudio, por lo que probablemente esta actividad influye también en la concentración de Mn en los sedimentos [16]. Por lo tanto en los ríos Aguarico y Esmeraldas se puede atribuir a un posible impacto de la actividad petrolera y uso de fertilizantes, mientras que en los ríos Guayas y Guayllabamba las descargas de aguas residuales industriales podrían ser las principales fuentes de contaminación. Sin lugar a duda, se deben realizar más estudios comparando las ubicaciones de las descargas de aguas residuales con las concentraciones medidas, para de esta manera poder evaluar si hay un impacto puntual.

En el caso del Mg (Figura 3), se presentan concentraciones máximas de 1.01% en el río Aguarico. Sin lugar a dudas, el agua de mar tiene influencia directa en este elemento ya que el río Esmeraldas presenta concentraciones significativas de 0.85%. El Mg es un elemento vital para la vida debido a que participa en procesos de fotosíntesis, balance osmótico y síntesis celular [8], mientras que el Ca interviene en la contracción muscular, balance osmótico y formación de huesos [30]. Por lo tanto, la concentración de Ca y Mg en los ríos analizados se debe posiblemente a efluentes industriales en su mayoría. [10]

Por otra parte, la concentración de Ba en los ríos analizados varía entre 220 y 664  $\mu\text{g/g}$ . En un estudio realizado en el río Buriganga, Bangladesh, se reportaron concentraciones de 459  $\mu\text{g/g}$ , cuya principal fuente de contaminación es la industria de la pintura, por lo que los ríos Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora, los cuales presentan concentraciones de 458, 357, 418, 432, 664  $\mu\text{g/g}$  podrían estar influenciados por la actividad mencionada [28]. Niveles altos de Ba, en el orden de los  $\mu\text{g/L}$ , afecta a la salud humana,

llegando a afectar el sistema nervioso y los riñones [37] mientras que niveles bajos de Ba se deben a erosiones de los suelos o simplemente a sedimentación de minerales, como posiblemente es el caso del río Guayas que presenta un valor de 220  $\mu\text{g/g}$ . No obstante, un pH bajo influye directamente en la calidad de los cuerpos de agua porque ayuda a la precipitación de Ba en forma de sulfatos o carbonatos.

Las concentraciones de V se presentan en un rango entre 109.25 y 181.87  $\mu\text{g/g}$  (Figura 4), es un elemento preocupante para los seres humanos debido a su potencial carcinogénico. En todos los ríos se encontraron concentraciones de V, aunque en el río Esmeraldas se presenta en mayor cantidad (181.87  $\mu\text{g/g}$ ). Según la ATSDR (2015), este elemento se emite al ambiente en procesos de refinación de petróleo y en plantas de energía que utilizan petróleo rico en V, mientras que naturalmente su origen se debe a erupciones volcánicas y al rocío marino [38].

Finalmente, la presencia de Cr en todos los ríos excede el límite máximo permisible de 26  $\mu\text{g/g}$  para el nivel de bajo efecto “LEL” de acuerdo a la normativa canadiense [18]. De hecho, el rango oscila entre 64.31 y 86.37  $\mu\text{g/g}$ . Estas concentraciones se encuentran dentro del rango de un estudio realizado por Mohiuddin (2015) en Bangladesh, en donde se reporta una concentración promedio de 106.9  $\mu\text{g/g}$  [39]. No obstante, Ponce y colaboradores (2015) en el estudio descrito anteriormente, reportaron concentraciones de Cr entre 27 y 58  $\mu\text{g/g}$ , siendo éste último valor correspondiente a un río prístino [16]. Las concentraciones de Cr se relacionan con el vertido de aguas residuales municipales, productos químicos para lavandería, pinturas, curtiembres, escorrentía del agua de las carreteras debido al desgaste de los neumáticos y radiadores [39]. Naturalmente, la presencia de Cr se debe principalmente a la precipitación por lluvias del Cr suspendido en el aire en forma de material particulado, por la quema de carbón y otros compuestos. Sin embargo las curtiembres, industria textil, y

manufactura de colorantes son otra de las fuentes antropogénicas que más contribuye en la emisión de Cr (III) y Cr (VI) en los cuerpos de agua [13].

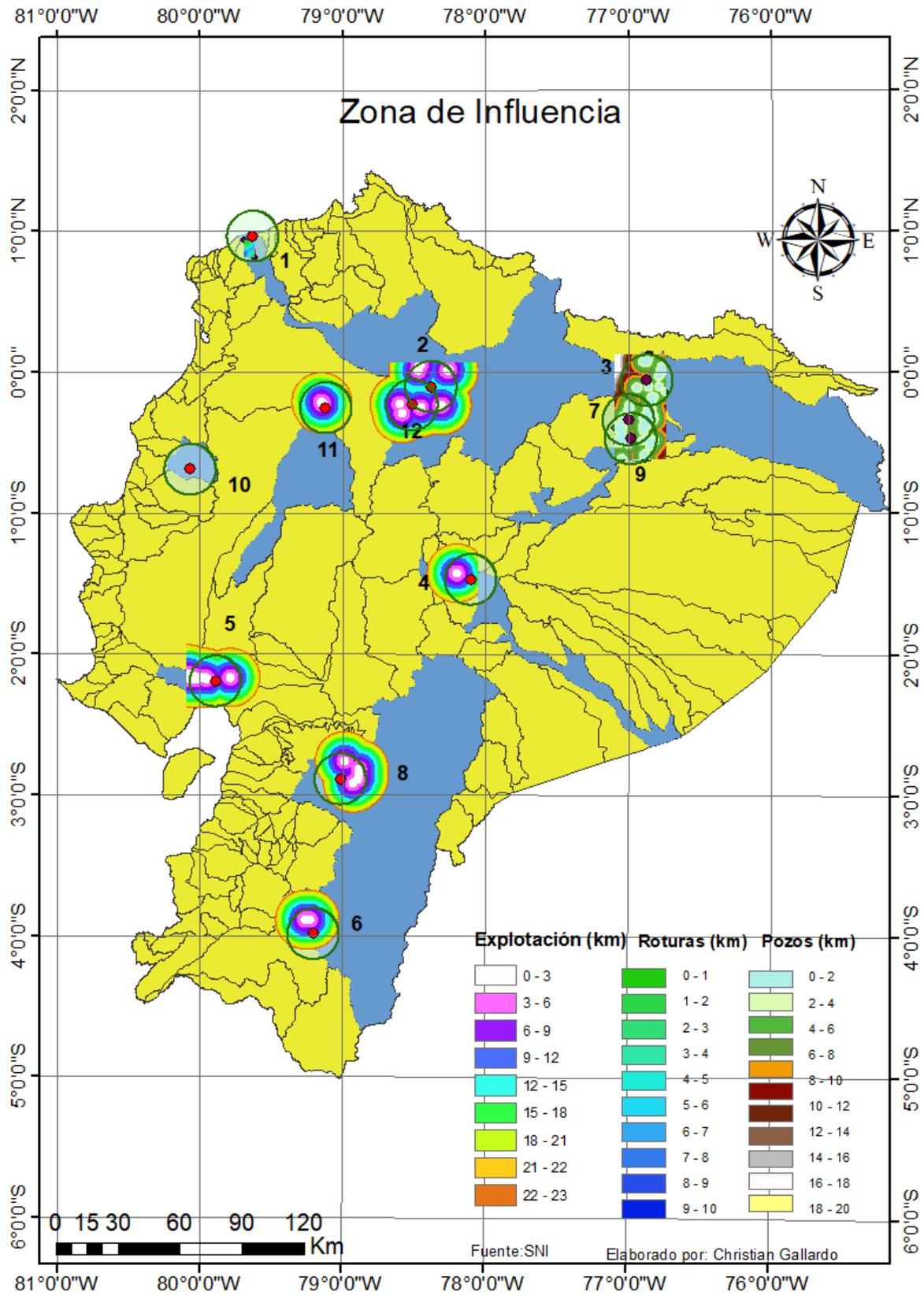
### **3.5 Correlación entre las concentraciones de elementos metálicos en aguas de superficie y sedimentos**

Para realizar la comparación de metales en sedimentos en relación a sus concentraciones en la matriz agua (Anexo E), se emplearon los datos de un estudio multidisciplinario realizado con el Instituto de Microbiología de la USFQ que consiste en analizar la calidad del recurso hídrico ecuatoriano en áreas urbanas en relación a parámetros físico-químicos así como también microbiológicos [40]. Los sedimentos contienen un alto valor histórico en cuanto al tipo de contaminación que ha tenido lugar en los cuerpos de agua, debido a que los elementos metálicos tienden a depositarse en los sedimentos [13]. De igual manera, el pH es uno de los principales parámetros del cual depende la sorción de los metales en partículas finas [30] y por ende su sedimentación. En el presente estudio, los valores de pH (6.99 y 7.92) favorecen la interacción química y por tanto a la formación de especies sedimentables. En la Tabla 2 se puede observar el coeficiente de correlación de Pearson entre la concentración de metales en los sedimentos y en la matriz agua, en donde el Al, Ca y Fe no presentan una correlación significativa (-0.17, -0.35 y 0.12, respectivamente). Estos elementos están presentes en elevadas concentraciones de manera natural en los suelos. No obstante, la época seca en la que fueron muestreados los ríos corresponde a una menor resuspensión y disponibilidad de éstos elementos y por ende su concentración en la matriz agua fue significativamente menor y no presenta relación con la concentración de los metales en los sedimentos.

Tabla 2. Coeficientes de correlación de Pearson de elementos mayoritarios y minoritarios entre la matriz agua y sedimentos de los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora.

<b>Elemento</b>	<b>Coefficiente de correlación</b>
<b>Al</b>	-0.17
<b>Ca</b>	-0.35
<b>Fe</b>	0.12
<b>Ba</b>	-0.36
<b>Cr</b>	0.05
<b>V</b>	-0.13
<b>Mn</b>	0.66

De igual manera, no se observa una correlación entre la concentración en sedimentos y agua para el Ba, V y Cr cuyos coeficientes son -0.36, -0.13, 0.06, respectivamente. No obstante, a pesar de que el Mn tiene una correlación de 0.66, existen dos nubes de puntos entre 0, 70 y 80, por lo que no presenta correlación. Los ríos Coca, Napo, Aguarico y Esmeraldas (Figura 6), podrían tener influencia de las actividades petroleras debido a la rotura de oleoductos, derrames de pozos petroleros, procesamiento de productos derivados del petróleo, respectivamente. De acuerdo a Pérez, et al. (2015), los ríos mencionados se caracterizan por ser sumideros de actividades petroleras; no obstante, su contaminación por Mn se debe también a otras fuentes [10]. Según un estudio realizado por Bhuyan et al. (2018) en el río Meghna, Bangladesh, en donde se evaluó la variación temporal de 10 metales en agua y sedimentos entre los que se incluye el Mn; una correlación entre dichas matrices indica una similitud de las fuentes de origen del metal especialmente de efluentes industriales, desperdicios municipales e insumos agrícolas [41]. De igual forma, según Ali et al. (2016), una correlación entre ambas matrices muestra niveles similares de contaminación emitidos de diferentes fuentes con características afines [42].



*Figura 5 . Influencia de pozos petroleros, roturas de oleductos y extracción minera en los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora.*

## 4. Conclusiones

El presente estudio permitió estandarizar un protocolo de digestión para análisis de metales en sedimentos en el LIA-USFQ, mediante el análisis de muestras de los ríos Guayas, Aguarico, Pastaza, Esmeraldas, Guayllabamba y Zamora en zona urbana. Los porcentajes de recuperación de los CRM analizados por medio del ICP-OES fueron evaluados mediante un análisis ANOVA y se comprobó que el método más eficiente fue el de plancha de calentamiento, con mejores porcentajes de recuperación, y se observó que el método por horno microondas presentó concentraciones superiores, posiblemente debido a contaminación externa. Las características físico-químicas y las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios fueron analizadas y comparadas con la normativa ecuatoriana y canadiense para niveles de bajo efecto. Los ríos Esmeraldas, Guayas, Zamora, y Guayllabamba presentan concentraciones elevadas de DQO, siendo una medida indirecta de la contaminación por efluentes urbanos especialmente. Los cloruros se presentan en mayor concentración en el río Guayas y Esmeraldas, caracterizados por entrada de aguas marinas, lo que favorece su elevada conductividad. De igual manera, el Fe, Cr y Mn estuvieron presentes en elevadas concentraciones en todos los ríos estudiados. Principalmente el Fe está presente en elevadas concentraciones ya que se encuentra en altas concentraciones en los suelos tropicales, mientras que la presencia de Cr se debe probablemente a efluentes domésticos e industriales. No obstante, las elevadas concentraciones de Mn podría atribuirse a la actividad petrolera en los ríos Aguarico y Esmeraldas. Adicionalmente, se comparó las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos con las concentraciones medidas en

la matriz agua y no se observó correlación significativa debido a la diferencia de dinámica entre las aguas y los sedimentos.

## 5. Referencias bibliográficas

- [1] FAO, «Los ríos de América Latina, entre los más contaminados del mundo,» 2014. [En línea]. Available: <http://www.fao.org/in-action/agronoticias/detail/es/c/513301/>. [Último acceso: abril 2018].
- [2] M. B. Benítez, P. Champagne, A. Ramos, A. Torres y V. Ochoa-Herrera, «Wastewater treatment for nutrient recovery with Ecuadorian native microalgae,» *Environmental Technology*, p. 10, 2018.
- [3] J. Escobar, «La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar,» *CEPAL*, 2002.
- [4] EATHISA, «Planta de tratamiento Quitumbe, Quito Ecuador,» 2017. [En línea]. Available: <http://eathisa.com/planta-de-tratamiento-de-aguas-residuales-parroquia-quitumbe-distrito-metropolitano-de-quito/>. [Último acceso: abril 2018].
- [5] E. Armijos, F. Carranza, F. Chiriboga, P. Pitt, P. Van Niekerk, A. Vidal y X. Gomez, «Improving Quality of Life for the Residents of Quito through an Integrated Sustainable Water Recovery Project,» pp. 1-10, 2015.
- [6] EPMAPS, «Obras de intercepción y tratamiento de las aguas residuales para Quito y parroquias,» Quito, 2016.
- [7] F. Barraza, L. Maurice, G. Uzu, S. Becerra, F. Lopez, V. Ochoa-Herrera, J. Ruales y E.

- Schreck, «Distribution, contents and health risk assesment of metal (loid)s in small-scale farms in Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities,» *Science of the Total Environment*, n° 622-623, pp. 106-120, 2018.
- [8] M. Monroy, A. Maceida y A. De sosto, «Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake titicaca reveals a large-scale environmental concern,» *ELSEVIER*, n° 487, pp. 233-244, 2014.
- [9] R. Prego, M. Caetano, M. Álvarez-Vásquez y C. Vale, «Contaminación por metales del sedimento (Cd, Pb, Zn) en el curso bajo del río Miño,» Vila Nova de Cerveira, 2015.
- [10] G. Pérez, L. Maurice, V. Ochoa-Herrera, F. López, D. Egas, C. Lagane y P. Besson, «Determinación de elementos mayores en sedimentos provenientes de zonas afectadas por actividades petroleras en Ecuador,» *Avances*, vol. 7, n° 2, pp. 95-115, 2015.
- [11] L. Weerasundara, «Microorganisms and heavy metals associated with atmospheric deposition in a congested urban environment of a developing country: Sri Lanka,» *Science of the Toal Environment*, n° 584-585, pp. 803-812, 2017.
- [12] E. Galán, «Contaminación de suelos por metales pesados,» *Revista de la sociedad española de minerología*, vol. 10, pp. 48-60, 2008.
- [13] J. Núñez, «Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro,» *Tecnología en Marcha*, vol. 26, n° 1, pp. 27-36, 2013.
- [14] A. Mora, D. Jumbo, M. González y S. Bermeo, «Niveles de metales pesados en sedimentos de la cuenca del río Puyango, Ecuador,» *Rev. Int. Contam. Ambie*, vol. 32, n° 4, pp. 385-397, 2016.
- [15] S. El Baz y M. Khalil, «Assesment of trace metal contamination in the coastal sediments of the Egyptian Mediterranean coastal,» *Journal of African Earth Science*, n° 143, pp. 195-200, 2018.

- [16] G. Ponce, *Impacts of Mineral Processing on Water Quality in Southern Ecuador*, Zürich: ETH, 2016.
- [17] MAE, *Texto Unificado de Legislación Medio Ambiental (TULSMA)*, Quito: Acuerdo Ministerial N° 028, 2015.
- [18] M. o. E. a. Energy, *Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediments Quality in Ontario*, Ontario, 1993.
- [19] SENAGUA, *Estrategia Nacional de Agua Potable y Saneamiento*, Quito, 2017.
- [20] INAMHI, *Red Hidrometeorológica*, Quito, 2011.
- [21] SENAGUA, *Delimitación y Codificación de Unidades Hidrográficas del Ecuador, Escala 1:250000*, Quito, 2009.
- [22] FFLA, *Hacia una Gestión Integrada en la Cuenca Alta del Río Guayllabamba*, Quito: FONAG, 2008.
- [23] ASTEC, *Sistema Hidroeléctrico Interconectado del río Zamora*, Zamora, 1990.
- [24] EPA, «Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils,» 2007.  
[En línea]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. [Último acceso: 1 junio 2018].
- [25] M. & Eddy, *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*, New York: McGrawHill Education, 2014.
- [26] M. Pazmiño, «Determinación de la concentración de metales en sedimentos de seis ríos de la provincia de Pichincha,» USFQ, Quito, 2018.
- [27] D. Ramírez, «Eutrofización de fuentes hídricas en Ecuador,» ESPOL, Guayaquil, 2014.
- [28] M. Bhuiyan, S. Dampare y S. Suzuki, «Source apportionment and pollution evaluation of heavy metals in water and sediments of Buriganga River, Bangladesh, using

- multivariate analysis and pollution evaluation indices,» *NCBI*, vol. 1, nº 187, 2015.
- [29] S. Manahan, *Environmental chemistry*, Miami: Taylor & Francis Group, 2010.
- [30] C. Quilumbaqui, *Determinación de la concentración de elementos mayores en dieciocho ríos de la Provincia de Pichincha, Ecuador*, Quito: USFQ, 2017.
- [31] J. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, United Kingdom: Pearson Education, 2010.
- [32] Energía, «Proyecto de generación eléctrica,» Ministerio de Electricidad y Energías Renovables, Quito, 2017.
- [33] U. N. M. d. S. Marcos, «Sedimentos de hidroeléctricas amenazan la vida de peces de la Amazonía,» Perú, 2018.
- [34] C. Adamu, «Major and trace elements pollution of sediments associated with abandoned Barite mines in parts of Oban massif and mamafe embayment,» *Journal of geochemical exploration*, nº 151, pp. 17-33, 2015.
- [35] S. Shanbehzadeh, M. Vahid y A. Hassanzadeh, «Heavy metals in water and sediments: A case study of Tembi river,» *Journal of environmental and public health*, nº 858720, pp. 1-12, 2014.
- [36] V. Christian, *Química del Hierro y Manganeso en el agua, métodos de remoción*, Cuenca: Universidad de Cuenca, 2007.
- [37] M. Gutierrez, «Contenido de As, Ba, y Cu en sedimentos y su asociación con depósitos minerales en el noreste de Chihuahua,» *Tecnociencia Chihuahua*, vol. 2, nº 2, p. 10, 2008.
- [38] ATSDR, «Resúmenes de salud pública- Vanadio,» 2015. [En línea]. Available: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs58.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs58.html). [Último acceso: 3 junio 2018].

- [39] K. Mohiuddin, M. Alam, I. Amed y A. Chowdhury, «Heavy metals pollution load in sediment sample of the Buriganga river in Bangladesh,» *Journal of the Bangladesh Agricultural University*, vol. 2, n° 13, pp. 229-238, 2015.
- [40] D. Vinueza, *Evaluation of the microbial and chemical load in rivers from several provinces of Ecuador*, Quito: USFQ, 2017.
- [41] S. Bhuyan, M. Bakar, A. Akhtar, B. Hossain, M. Ali y S. Islam, «Heavy metals contamination in surface water and sediment of a Meghna river, Bangladesh,» *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 8, pp. 273-279, 2017.
- [42] M. Ali, M. Lokman, S. Islam y Z. Rahman, «Preliminary assesment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli river, Bangladesh,» *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 5, pp. 27-35, 2016.
- [43] R. Parra, «Funciones de transformaciones,» USFQ, Quito, 2018.
- [44] NIVA, *Calidad del agua para el cultivo de smolts en Chile*, Chile, 2009.
- [45] M. d. minería, «Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.competencias.gob.ec/wp-content/uploads/2017/06/04PPP2016-PLAN.pdf>. [Último acceso: 3 junio 2018].
- [46] P. Marquéz, «Contaminación por metales pesados en los sedimentos de los ríos Tínima y Hatibonico, Camaguey, Cuba,» *Revista Cubana de Química*, vol. 17, n° 3, 2005.
- [47] N. Espitia, «Determinación de metales pesados en sedimentos superficiales en cuerpos de agua del canal del dique en las poblaciones de Gambote y Soplaviento (Bolívar),» *Revista del Instituto de Investigación (RIIGEO)*, vol. 17, n° 34, pp. 91-100, 2014.
- [48] F. Sánchez, «Análisis Geoquímico (elementos mayores, elementos traza y tierras raras) de microbialitas selectas provenientes de la formación San Casiano (Triásico Medio-

Superior NE de Italia),» *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. 63, n° 3, pp. 388-420, 2011.

[49] CEPAL, «Diagnóstico de las estadísticas del agua en Ecuador,» 2012.

## 6. Anexos

### Anexo A. Coordenadas en UTM de los 6 ríos analizados

<b>Fecha de muestreo</b>	<b>Río</b>	<b>Provincia</b>	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>
<b>30/7/2016</b>	Guayas	Guayas	623456.1476	9757085.0850
<b>18/9/2016</b>	Aguarico	Sucumbíos	291595.2879	9993281.6150
<b>17/9/2016</b>	Pastaza	Pastaza	822396.0793	9836872.9420
<b>19/8/2016</b>	Esmeraldas	Esmeraldas	652375.7433	106487.6557
<b>29/11/2016</b>	Guayllabamba	Pichincha	791377.4098	9988350.9730
<b>28/8/2016</b>	Zamora	Loja	699498.3730	9558669.4080

**Anexo B. Precisión, reproducibilidad, desviación estándar, reproducibilidad, límite de detección y cuantificación de elementos mayores y menores**

<i>Elementos mayoritarios</i>				
<b>Parámetros</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
<b>% Recuperación</b>	86	82	92	93
<b>Precisión (%)</b>	4.20	3.32	8.77	2.70
<b><math>\sigma</math></b>	827.19	106.27	419.51	504.71
<b>Reproducibilidad (%)</b>	-16.23	-21.30	-8.48	-7.32
<b>Límite de detección (mg/kg)</b>	11852.51	246.81	941.48	418.73
<b>Límite de cuantificación (mg/kg)</b>	32947.35	750.61	2690.17	1272.65

<i>Elementos minoritarios</i>				
<b>Parámetros</b>	<b>Ba</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>
<b>% Recuperación</b>	93	103	115	101
<b>Precisión (%)</b>	13.54	14.79	10.06	19.3
<b><math>\sigma</math></b>	31.85	5.77	4.49	36.87
<b>Reproducibilidad (%)</b>	10.74	-15.06	8.45	-22.77
<b>Límite de detección (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	22.68	0.26	4.31	10.2
<b>Límite de cuantificación (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	61.44	0.72	10.03	2.81

**Anexo C. Concentración de elementos mayores y menores en sedimentos mediante el método de horno microondas y plancha de calentamiento. Los errores fueron calculados a partir de los replicados de análisis.**

<b>Elementos mayoritarios</b>						
<i>Método horno microondas</i>			<b>Método plancha de calentamiento</b>			
<b>Rio</b>	<b>Mg [%]</b>	<b>Fe [%]</b>	<b>Al [%]</b>	<b>Mg [%]</b>	<b>Ca [%]</b>	<b>Fe [%]</b>
Guayas	0.66 ± 0.09	4.95 ± 0.33	7.31 ± 0.10	0.88 ± 0.01	0.87 ± 0.01	5.16 ± 0.03
Aguarico	0.48 ± 0.03	4.72 ± 0.18	6.22 ± 0.08	1.01 ± 0.02	2.61 ± 0.04	4.34 ± 0.08
Pastaza	0.35 ± 0.03	3.31 ± 0.16	8.08 ± 0.08	0.68 ± 0.01	0.44 ± 0.01	3.42 ± 0.03
Esmeraldas	0.26 ± 0.02	3.81 ± 0.09	6.43 ± 0.00	0.85 ± 0.00	1.97 ± 0.00	4.24 ± 0.01
Guayllabamba	<LC	1.43 ± 0.16	8.55 ± 0.09	1.00 ± 0.01	4.43 ± 0.01	4.12 ± 0.06
Zamora	0.41 ± 0.09	3.28 ± 0.13	<LC	0.37 ± 0.01	0.56 ± 0.01	1.91 ± 0.05

<b>Elementos minoritarios</b>									
<i>Horno microondas</i>						<i>Plancha de calentamiento</i>			
<b>Río</b>	<b>Ba [µg/g]</b>	<b>Cu [µg/g]</b>	<b>V [µg/g]</b>	<b>Zn [µg/g]</b>	<b>Cr [µg/g]</b>	<b>Ba [µg/g]</b>	<b>Mn [µg/g]</b>	<b>V [µg/g]</b>	<b>Cr [µg/g]</b>
Esmeraldas	217.52 ± 14.61	52.77 ± 1.36	137.33 ± 14.60	84.11 ± 2.80	57.39 ± 4.39	418.21 ± 2.85	591.28 ± 9.83	181.87 ± 3.03	86.19 ± 1.57
Guayas	166.46 ± 26.58	74.45 ± 7.31	157.12 ± 7.09	105.65 ± 5.47	77.30 ± 4.14	219.96 ± 44.83	965.01 ± 25.29	149.66 ± 0.83	86.37 ± 0.57
Zamora	395.58 ± 66.19	33.14 ± 2.66	109.65 ± 1.65	99.18 ± 1.17	65.13 ± 1.23	663.96 ± 78.61	435.23 ± 35.64	109.25 ± 1.69	74.71 ± 1.21
Pastaza	215.90 ± 2.53	34.75 ± 2.94	175.68 ± 1.05	112.72 ± 3.11	101.24 ± 2.66	357.18 ± 8.32	251.22 ± 2.15	162.49 ± 0.46	83.78 ± 0.29
Aguarico	194.66 ± 6.47	51.25 ± 3.77	195.94 ± 6.35	91.76 ± 6.14	90.20 ± 24.33	457.77 ± 13.35	666.63 ± 5.26	157.18 ± 1.14	64.31 ± 0.30
Guayllabamba	188.20 ± 5.78	21.60 ± 3.83	49.79 ± 6.75	36.50 ± 2.96	24.44 ± 2.65	432.07 ± 0.26	601.42 ± 2.82	122.93 ± 0.06	68.65 ± 0.26

**Anexo D. Análisis de la ANOVA con el F calculado, F crítico y valor P**

	<b>Elementos mayoritarios</b>	<b>Elementos minoritarios</b>
<b>F calculado</b>	0.66	26.94
<b>F crítico</b>	3.14	3.14
<b>Valor P</b>	0.59	$2.99 \times 10^{-10}$

**Anexo E. Concentración de metales en matriz agua**

	<b>Ca (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Ba (µg/L)</b>	<b>Cr (µg/L)</b>	<b>Mn (µg/L)</b>	<b>V (µg/L)</b>
<b>Guayas</b>	0.0034	0.0031	0.0007	42.95	4.64	70.19	93.06
<b>Aguarico</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Pastaza</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Esmeraldas</b>	0.0008	0.0022	0.0000	19.57	1.45	1.23	23.29
<b>Guayllabamba</b>	0.0014	0.0023	0.0466	340.90	2.86	78.50	28.49
<b>Zamora</b>	0.0047	0.0022	0.0000	5.86	1.72	92.69	-