

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS



**Facultad de  
Ciencias**  
Universidad Católica de la Santísima Concepción

**EVALUACION DE LA CONCENTRACION DE LOS METALES PESADOS  
Cd, Cu, Pb y Zn EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL ESTERO  
QUILACOYA, HUALQUI.**

Por

**ROBERTO ANTONIO MILLAR MORAGA.**

Memoria entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción para optar al título profesional de Químico Ambiental.

Profesor Guía: M.Sc. Elizabeth González S.



## Facultad de Ciencias

Universidad Católica de la Santísima Concepción

### Acta de Certificación

Certifico que el trabajo de Tesis se realizó bajo mi dirección y ha sido aprobado.

Profesor Guía: M.Sc. Elizabeth González S.

---

Declaro que el contenido de esta tesis no se ha presentado total o parcialmente para optar a otro Título o Grado Académico.

***Roberto Antonio Millar Moraga.***

---

Nota del Informe de Práctica o Tesis: 6.49

Fecha de aprobación del Examen de Título y Grado:

\_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022

Ministro de Fe: \_\_\_\_\_

---

## Tabla de Contenidos

<b>INTRODUCCION</b> .....	5
<b>HIPOTESIS</b> .....	10
<b>OBJETIVOS</b> .....	10
Objetivo General.....	10
Objetivos Específicos.....	10
<b>METODOLOGIA</b> .....	11
Muestreo .....	11
Tratamiento de las muestras.....	12
Medición de pH en sedimento.....	13
Medición de pH en agua.....	13
Determinación de la conductividad eléctrica.....	13
Determinación de los sólidos totales en el agua .....	13
Determinación de sólidos disueltos en el agua .....	13
Determinación de la dureza cálcica .....	14
Determinación de la dureza total .....	14
Determinación de oxígeno disuelto.....	14
Determinación de DQO.....	14
Determinación de nitritos .....	15
Determinación de fosfato .....	15
Turbiedad .....	15
Determinación de materia orgánica en sedimento.....	15
Determinación de los metales pesados Cd, Cu, Zn y Pb en las muestras de sedimentos del estero Quilacoya.....	16
Análisis estadístico.....	17
<b>RESULTADOS</b> .....	18
Parámetros fisicoquímicos del agua.....	18
<i>Medición de pH en agua</i> .....	19
<i>Determinación de la conductividad eléctrica</i> .....	19
<i>Determinación de los sólidos disueltos totales en el agua</i> .....	19
<i>Determinación de la dureza cálcica</i> .....	19
<i>Determinación de oxígeno disuelto</i> .....	19
<i>Determinación de nitritos</i> .....	20

<i>Determinación de Fosfato</i> .....	19
<i>Turbiedad</i> .....	20
Parámetros del sedimento.....	21
<i>pH del Sedimento</i> .....	21
<i>Materia Orgánica del Sedimento</i> .....	23
<i>Metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos superficiales del estero Quilacoya</i>	25
<i>Concentraciones de Zinc en el sedimento del Estero Quilacoya</i> .....	26
<i>Concentraciones de Cadmio en el sedimento del Estero Quilacoya</i> .....	27
<i>Concentraciones de plomo en el sedimento del Estero Quilacoya</i> .....	28
<i>Concentraciones de Cobre en el sedimento del Estero Quilacoya</i> .....	30
Análisis Estadístico .....	31
<i>Relación entre pH y Materia Orgánica</i> .....	32
<i>Relación entre Metales Pesados y Materia Orgánica</i> .....	32
<i>Relación entre Cd, Cu, Pb y Zn y pH</i> .....	32
<i>Relación entre Cu, Pb y Zn y Cd</i> .....	33
<i>Relación entre Metales Pesados y Cobre, Zinc y plomo</i> .....	33
<b>CONCLUSIONES</b> .....	34
<b>Bibliografía</b> .....	35

## **RESUMEN**

El grave problema de escasas hídrica a nivel mundial ha influido en la necesidad de contar con agua dulce de reserva para variados usos, es así como se ha hecho necesario evaluar el grado de contaminación de distintos sistemas acuícolas.

La comuna de Hualqui se ubica en la ribera norte del río Biobío, en la ciudad de Concepción – Chile, y uno de los recursos acuícolas importantes de esta comuna es el estero Quilacoya, razón por la que se realizó este estudio, para establecer el estado ambiental de este estero. Para eso se determinó tres estaciones de muestreo a lo largo del Estero, en donde se muestreó sedimentos superficiales. A las muestras de sedimento se les determinó el pH, materia orgánica, y los metales Cd, Cu, Pb y Zn, debido a que las principales actividades de la zona son la agricultura y forestal, y estos metales son considerados como indicadores de contaminación urbana. La cuantificación de los metales estudiados se realizó por Voltametría de Redisolución Anódica, con un Polarógrafo MDE 150 acoplado a un analizador polarográfico PAR modelo 150.

Los resultados obtenidos de las muestras de sedimento indican que estos se clasifican como alcalinos y de baja materia orgánica. Los rangos de concentración de los metales pesados obtenidos son: 1,3 ppm - 26,2 ppm para Cd; 68,8 ppm - 120,4 ppm para Cu; 43,4 ppm – 1442 ppm para Pb y 76,3 ppm – 302,5 ppm para Zn.

Los datos generados en el presente trabajo pueden servir de registro para futuros monitoreos de este sistema acuícola.

**Palabras claves:** Materia Orgánica, Metales, Quilacoya. Estero

## INTRODUCCION

Hualqui, pertenece a la Región del Biobío y forma parte de la Provincia de Concepción. Esta comuna presenta una importante hidrografía ya que posee tres grandes sistemas locales que conforman micro cuencas, como el estero Quilacoya (figura 1), el cual desemboca al Biobío, Estero Hualqui, en cuyas terrazas se ubica la ciudad de Hualqui, subcuenca del área es el río Gomero. El estero Quilacoya es el más alejado y grande de la zona, lo cual hace interesante el análisis de la calidad del sistema, ya que, en comparación con los otros esteros de Hualqui, este no se encontraría afectado por acciones antropogénicas. (Ilustre Municipalidad de Hualqui, 2011).



Figura 1 Mapa ubicación Estero Quilacoya.

Hualqui se ha mantenido aparte del desarrollo urbano del área metropolitana de Concepción, conservando características rurales. La principal actividad económica de la comuna de Hualqui es la Agricultura y el Turismo.

Debido a la falta de información para este sistema acuícola, resulta muy importante comprender los procesos químicos que tienen lugar en el estero tanto para comprender la biología relacionada con ella como para elaborar procesos de purificación.

La calidad del agua en nuestro país ha ido decreciendo en gran parte por las actividades productivas que se desarrollan en las cuencas (deforestación, ruptura de tierras marginales, minería, pesquería, agricultura, extracción de áridos), por un desequilibrio entre oferta y demanda, por un inadecuado uso del recurso por parte de los usuarios, como por ejemplo al verter residuos sobre los cuerpos de agua (Vila, y otros, 1996; OECDCEPAL, 2005). Los productos químicos agrícolas, domésticos e industriales se han visto incrementados en los últimos años por el aumento en especial de la actividad minera y agrícola aumentando los riesgos de contaminación de las aguas. (Vila, y otros, 1996; OECDCEPAL, 2005).

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancia de acuerdo a sus solubilidades, la presencia en el terreno de materiales y estructuras geológicas son una fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, los que nos permitirán saber, de no haber existido actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones están en forma mayoritaria respecto a los demás elementos en las aguas continentales, mientras que otros se hallan en niveles traza, como es el caso de los metales pesados, siendo varios de

ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

Por otro lado las actividad antropogénica produce diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales, según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones físico-químicas estacionales, por ejemplo la desoxigenación de la capa profunda durante el verano, ocasiona la reducción de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos componentes puede ocasionar la solubilización de ciertos metales absorbidos en el sedimento (Falaki, y otros, 1994; Baruah, y otros., 1996).

Otra posibilidad es que la presencia de ciertos componentes de las formulaciones de detergentes como son los tensioactivos, agentes blanqueadores y estabilizadores entre otros, participen en la movilización de metales pesados, por tanto, el análisis de los metales pesados en sedimento permite detectar la contaminación que puede escapar al análisis de las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático (Forstner, 1980; Baudo, Giesy & Muntau, 1990; Belkin & Sparck, 1993; Forstner, y otros., 1993; Chen, y otros., 1996; Moalla, y otros, 1998).

Se define metal pesado como aquellos elementos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua y que tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios. (J. H. Duffus, 2002)

Muchos de los metales pesados suelen considerarse tóxicos, llegándose a la conclusión de que la actividad antropogénica está vinculada a la disminución de los

ecosistemas, tanto en los sedimentos como en los ecosistemas acuáticos (Rudolph, Franco, Becerra, Barros, & Ahumada, 2002). Dentro de los metales pesados, el Cd, Cu, Pb y Zn son considerados como indicadores de contaminación urbana, se asocia a diversas actividades antropogénicas como la agricultura y forestal, ya que son componentes de fertilizantes y abonos en general. (Kabata-Pendias, 2004; He et al., 2005)

Las características más relevantes de estos metales pesados (Cd, Cu, Pb y Zn) son:

- El Cadmio (Cd) se asocia a la contaminación ambiental e industrial, es uno de los más tóxicos, ya que reúne las cuatro características básicas más peligrosas: Bioacumulación, Persistencia en el ambiente, Efectos desfavorables para el hombre y el ambiente, fácilmente transportable mediante los cursos de agua y el viento. El Cadmio que llega al agua principalmente es de vertidos urbanos e industriales, esta contaminación depende de la cercanía de las zonas acuáticas a las zonas urbanas. Por otro lado, parte del cadmio atmosférico es depositado en la superficie acuática y figura como el 23 % del cadmio contaminante, siendo la vía principal de entrada en agua. (Madeddu. 2005).

- El Cobre (Cu) puede ser liberado en el medioambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Ejemplo de fuentes naturales son las tormentas de polvo, descomposición de la vegetación, incendios forestales y aerosoles marinos. Algunos ejemplos de actividades humanas son la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados. Cuando el Cobre termina en el suelo este es fuertemente atado a la materia orgánica y minerales. Como resultado, este no viaja muy lejos antes de ser liberado y es difícil que entre en el agua subterránea, a diferencia de lo que ocurre

en el agua superficial, donde el cobre puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos o como iones libres. (ATSDR, 2014).

➤ El Plomo (Pb) se encuentra de forma natural en el ambiente, aunque las mayores concentraciones encontradas son el resultado de las actividades humanas (aplicación del plomo en gasolinas). El Plomo puede terminar en el agua y suelos a través de la corrosión de las tuberías de Plomo en los sistemas de transportes y a través de la corrosión de pinturas que contienen Plomo (J Whright, 2003).

➤ El Zinc (Zn) se encuentra de forma natural en el aire, agua y suelo, pero las concentraciones están aumentando por causas no naturales, debido a la adición de Zinc a través de las actividades humanas. La mayoría del Zinc es adicionado durante actividades industriales, como es la minería, la combustión de carbón y residuos y el procesado del acero. El agua es contaminada con Zinc, debido a la presencia de grandes cantidades de Zinc en las aguas residuales de plantas industriales, cuando estas aguas residuales no son depuradas satisfactoriamente. Una de las consecuencias es que los ríos están depositando fango contaminado con Zinc en sus orillas. El Zinc entra en los cuerpos de estos peces, siendo capaz de biomagnificarse en la cadena alimentaria (John Wright, 2003).

El objetivo del presente trabajo fue cuantificar los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos superficiales de la comuna de Hualqui para poder establecer el estado del Estero Quilacoya respecto a los metales estudiados y además que la información obtenida pueda ser considerada como línea base y servir de registro en futuros monitoreos ambientales.

## **HIPOTESIS**

La concentración de los metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn en los sedimentos superficiales del Estero Quilacoya-Hualqui, no son de riesgo para la agricultura del lugar.

## **OBJETIVOS**

### Objetivo General

Determinar el pH, materia orgánica y concentraciones de los metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn en muestras de sedimentos del Estero Quilacoya para evaluar su estado ambiental.

### Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros físico-químicos materia orgánica y pH en muestras de sedimentos superficiales del Estero Quilacoya.
- Determinar las concentraciones de Cadmio, Cobre, Plomo y Zinc en muestras de sedimentos superficiales del estero Quilacoya.
- Comparar los valores obtenidos con la norma para establecer el estado ambiental del estero Quilacoya.
- Determinar parámetros fisicoquímicos (Turbiedad, pH, Conductividad eléctrica, Oxígeno disuelto), sólidos disueltos totales, Dureza Cálcica, Nitritos y Fosfatos) en las aguas superficiales del estero Quilacoya, Hualqui.

## METODOLOGIA

### Muestreo

Se determinaron 3 estaciones de muestreo en el Estero Quilacoya de Hualqui, Chile, muestreando sedimento en dos puntos de cada una de ellas. Una vez obtenidas las muestras, éstas se envasaron en bolsas selladas para su posterior congelación y análisis. El registro de las coordenadas de cada una de las estaciones de muestreo, se presentan en la tabla 1.

TABLA 1: Coordenadas de las estaciones de muestreo del estero Quilacoya

Estación	Coordenada
1.1	S37°03.617` ; W072°57.047`
1.2	S37°03.599` ; W072°57.043`
2.1	S37°03.234` ; W072°57.143`
2.2	S37°03.179` ; W072°57.133`
3.1	S37°03.028` ; W072°57.770`
3.2	S37°03.004` ; W072°57.764`

La figura 2 presenta las estaciones de muestreo. en donde cada estación se realizó un muestreo por duplicado.

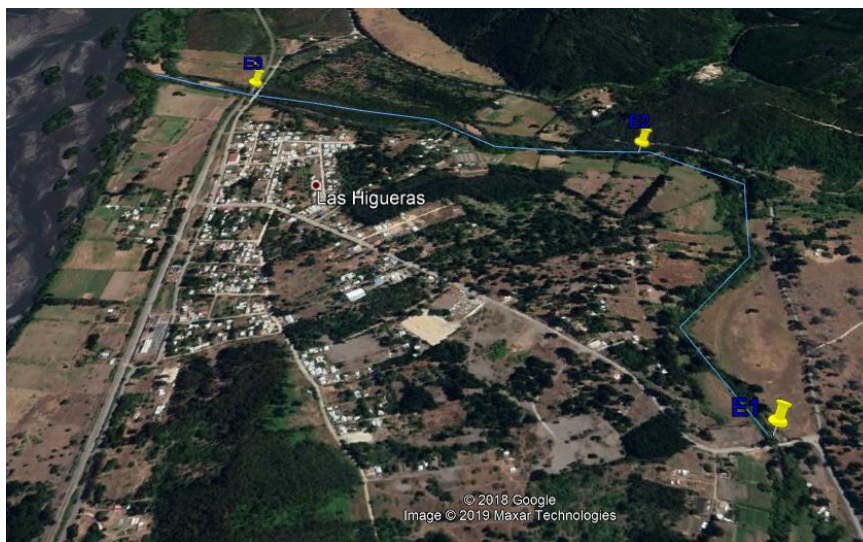


Figura 2 Ubicación de las estaciones de muestreo del estero Quilacoya

Además de las muestras de sedimento, también se muestreó el agua superficial del Estero Quilacoya, en las mismas estaciones, para evaluar los parámetros fisicoquímicos del agua. Los parámetros evaluados fueron conductividad eléctrica, pH, oxígeno disuelto, sólidos totales, dureza, DQO, nitritos y fosfatos.

#### Tratamiento de las muestras

Se secaron las muestras de sedimento en un liofilizador. Una vez secas las muestras, se molieron en un mortero de ágata para luego tamizarlas.

Las muestras de agua, se analizaron directamente sin realizar un procedimiento previo.

#### Medición de pH en sedimento

La medición de pH se realizó con un pehachímetro marca HANNA modelo HI98191 en proporción sedimento/agua de 1/25 (Willard, et al., 1974; Bates, 1983). Para la proporción sedimento/agua, se utilizó agua desionizada calidad ultrapura de 18,2 MΩ cm

#### Medición de pH en agua

El pH se midió in situ utilizando un peachímetro marca W Tech modelo TheOyster.

#### Determinación de la conductividad eléctrica

Se midió inicialmente la temperatura para luego medir la conductividad eléctrica, mediante un conductivímetro marca EXTEC

#### Determinación de los sólidos totales en el agua

En este caso, se evaporaron las muestras de agua a sequedad en una cápsula de porcelana a 110°C, en una estufa hasta peso constante. Luego, se enfriaron en un desecador y se volvieron a pesar.

#### Determinación de sólidos disueltos en el agua.

Mediante un filtro de membrana de 0,45 micras de tamaño de poro se filtró un volumen de la muestra de agua al vacío. El filtrado se recibió en una cápsula de porcelana tarada y se secó a una temperatura de 110°C hasta peso constante. Luego se enfrió en un desecador y se pesó nuevamente.

### Determinación de la dureza cálcica

En un matraz Erlenmeyer se agregó NaOH, calcón y la muestra de agua, se tituló con EDTA hasta viraje.

### Determinación de la dureza total

Se agregó a la muestra solución tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ , luego se tituló con EDTA hasta el viraje.

### Determinación de oxígeno disuelto

Para la determinación del oxígeno disuelto se utilizaron dos métodos, in situ a través de un oxigenómetro marca Hanna modelo HI9146 y en laboratorio mediante el método Winkler. Las muestras fueron extraídas en botellas Winkler de 300 mL; inmediatamente se fijó la muestra con sulfato de manganeso II y yoduro alcalino, las botellas se taparon y guardaron. Ya en el laboratorio, se agregó ácido sulfúrico concentrado y se tituló con tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.

### Determinación de DQO

Se agregó la muestra en un balón de destilación, se agregó  $\text{HgSO}_4$ , piedras de ebullición,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; se dejó en reflujo por cinco horas, luego se enfrió y posteriormente la muestra se diluyó y tituló con disolución de Hierro (II) hasta viraje.

### Determinación de nitritos

Se realizó la determinación de nitritos mediante espectrofotometría Visible por colorimetría con ácido sulfanílico, 1-naftilamina y acetato de sodio. Paralelamente se preparó una curva de calibración. Luego a las muestras de agua y los estándares de la curva de calibración, se les midió las absorbancias a la  $\lambda$  de 543 nm en el espectrofotómetro.

### Determinación de fosfato

Se realizó la determinación de fosfatos mediante espectrofotometría Visible por colorimetría con vanado-molibdato, mediante curva de calibración. Las absorbancias de las muestras de agua y los estándares de la curva de calibración se midieron a  $\lambda$  de 508 nm en el espectrofotómetro.

### Determinación de Turbiedad

Se midió utilizando un turbidímetro marca Hanna HI 93703 calibrado /ajustado con disoluciones estándar de AMCO-AEPA-1 o Formasina. Se colocó un volumen adecuado de la muestra en un recipiente limpio para medir la turbiedad, siguiendo las instrucciones indicadas por el manual.

### Determinación de materia orgánica en sedimento

La determinación de materia orgánica total en las muestras de sedimento se realizó por el método de calcinación, a una temperatura promedio de 500 – 600 °C (Steubing, L., Godoy, R., &Alberdi, M.2001), en una mufla. Para esto, se colocaron

las muestras pesadas en crisoles de porcelana en la mufla, a una temperatura de 600°C durante dos horas, luego se enfriaron y pesaron las muestras calcinadas, determinando el contenido de materia orgánica de la siguiente forma:

$$\%MO = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - c} \times 100$$

Donde:

P<sub>1</sub>=peso del suelo antes de la calcinación

P<sub>2</sub>=peso del suelo después de la calcinación

C=peso del Crisol.

#### Determinación de los metales pesados Cd, Cu, Zn y Pb en las muestras de sedimentos del estero Quilacoya

Las muestras secas, pulverizadas y tamizadas se sometieron a digestión ácida en un digestor modelo Digi / PREP MS, para lo cual se pesó aproximadamente 0,5 g de muestra en el tubo de digestión de teflón y se le agregó agua regia (1:3 HNO<sub>3</sub> / HCl) (ISO 11466 2002). La digestión se realizó en duplicado para cada muestra, calentando gradualmente con una rampa de temperatura: 60°C durante 30 minutos, 80°C durante 5 minutos, 110°C durante 3 minutos y finalmente 130 °C durante 10 min.

El extracto digerido se enfrió y filtró, luego se aforó a 25 ml con agua Milli Q y guardó para análisis posterior. Las muestras fueron analizadas en un equipo Polarógrafo MDE 150 acoplado a un analizador polarográfico PAR modelo 150 (figura 3) y la cuantificación se realizó por método de adición estándar a través de Voltametría de

Redisolución Anódica a los potenciales de  $-590\text{ mV}$ ,  $-80\text{ mV}$ ,  $-380\text{ mV}$  y  $-990\text{ mV}$  para Cd, Cu, Pb y Zn respectivamente.

Las condiciones operacionales para la voltametría de redisolución anódica fueron: tiempo de deposición de  $300\text{ s}$  a un potencial de  $-1,20\text{ V}$ , tiempo de reposo de  $20\text{ s}$  y velocidad de registro de  $18,5\text{ mV/s}$  desde  $-1,10\text{ V}$  hasta los  $+0,10\text{ V}$ .



Figura 3 Polarógrafo MDE 150 acoplado a un analizador polarográfico PAR modelo 150

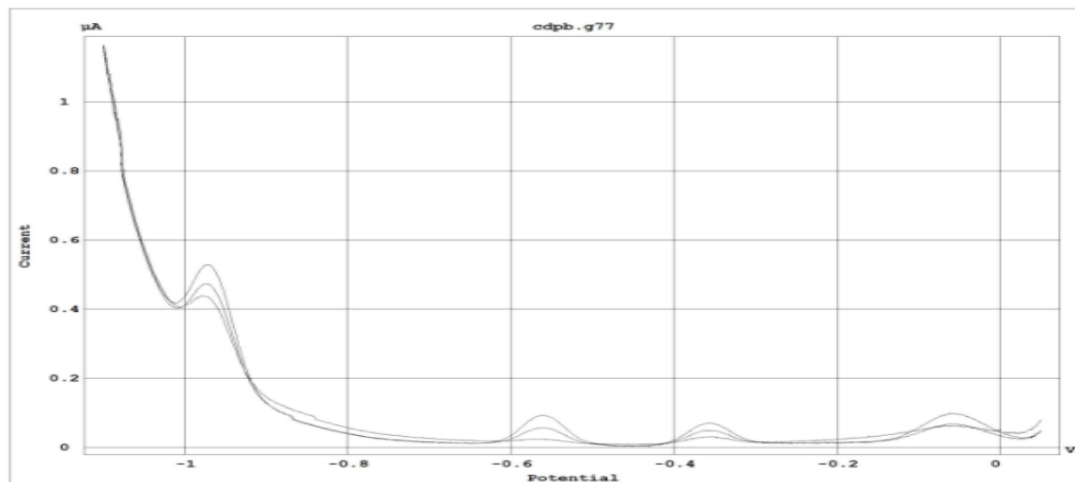


Figura 4 Voltamperograma Punto 1 curva de calibrado Cd, Pb y Zn, adición de  $25\mu\text{L}$ .

### Análisis estadístico.

Se realizó un análisis estadístico para los datos obtenidos a través del coeficiente de correlación lineal de Pearson, en donde se compararon los diferentes metales pesados, materia orgánica y pH entre sí, utilizando el software STATISTIX 7.0.

## RESULTADOS

### Parámetros fisicoquímicos del agua

En tabla 2 se muestran los valores obtenidos de los parámetros fisicoquímicos del agua del Estero Quilacoya.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos de agua del Estero Quilacoya

		Estaciones De Muestreo					
Parámetros	Unidades de medida	E1.1	E1.2	E2.1	E2.2	E3.1	E3.2
Turbiedad	NTU	4,88	5,18	4,31	4,56	7,12	5
pH		7,21	7,3	7,33	7,33	7,59	7,17
Conductividad Eléctrica	$\mu\text{mhos cm}^{-1}$	1300	1300	1300	1300	1200	1200
Oxígeno Disuelto (Insitu)	$\text{mg L}^{-1}$	9,91	8,78	8,88	9,75	8,71	8,58
Oxígeno Disuelto (Lab)	$\text{mg L}^{-1}$	9,85	8,11	8	9,88	9,15	8,23
Sólidos Disueltos Totales	$\text{mg L}^{-1}$	470	450	470	480	410	450
Dureza Cálrica	ppm de $\text{CaCO}_3$	32,4	32	35,6	33,7	45,3	39,7
nitritos	ppm	0,038	0,037	0,115	0,115	0,14	0,115
Fosfatos	ppm	0,02	0,03	0,1	0,1	0,2	0,3

#### *Medición de pH en agua*

Los valores de pH se encuentran dentro del rango de la norma Chilena NCH N°1333 pues se determina que valores entre 6,5 y 8,3 se consideran adecuados.

#### *Determinación de la conductividad eléctrica*

En contraposición, los valores de conductividad eléctrica observados pueden tener efectos perjudiciales, particularmente en cultivos sensibles, pues no se encuentran bajo  $750 \mu\text{mhos cm}^{-1}$ , que dicta la norma Chilena NCH N°1333.

#### *Determinación de los sólidos disueltos totales en el agua*

Dado que los valores de sólidos totales son inferiores a 500mg/L como dicta la norma Chilena NCH N°1333, se considera que estos no resultan perjudiciales para el uso humano corriente.

#### *Determinación de la dureza cálcica*

Por los resultados obtenidos respecto a la dureza cálcica se puede categorizar al agua en el estero como agua muy blanda, dado que sus valores son inferiores a 53ppm  $\text{CaCO}_3$  según la norma Chilena NCH N°1333.

#### *Determinación de oxígeno disuelto*

Los resultados en este caso no varían entre los dos métodos utilizados, se le considera además como dentro de lo esperado pues se encuentran en valores aceptables de la norma Chilena NCH N°1333, siendo el mínimo de  $5\text{mgL}^{-1}$ , así, se determina que la oxigenación en el estero es buena y constante.

### *Determinación de nitritos*

Se determina que el valor de los nitritos está dentro de lo establecido según la Ley General de Aguas, pues se encuentran por debajo del valor límite de 0,75mg/L para Aguas de riego de vegetales de Consumo Crudo y Bebida de animales.

### *Determinación de fosfato*

Si bien se muestra en la primera estación un nivel de fosfatos adecuado, en la segunda y tercera zona de muestras aparecen concentraciones críticas para una eutrofización incipiente, pues los límites de la misma son entre los 0,1 y los 0,2 mg/L. En particular la estación 3 resulta de gran preocupación, pues sus valores exceden aquellos establecidos como críticos.

### *Turbiedad*

Se considera que los valores de turbiedad son normales al encontrarse debajo del límite máximo de 10NTU (Nephelometric Turbidity Unit)

Si bien es cierto, la actividad agrícola como la que se realiza en la zona estudiada provoca cambios pequeños en los parámetros fisicoquímicos, estas actividades antropocéntricas son las causantes en las variaciones de estos niveles en comparación con otras zonas sin actividad humana.

## Parámetros del sedimento

### *pH del Sedimento*

El pH en el suelo tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de la mayoría de los metales pesados al afectar el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (McBride, et al., 1997; Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002). Además, afecta a los procesos de ingreso de metal a las raíces de las plantas (Rieuwerts, et al., 1998; Lassat, 2001; E.C. 2003).

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son menos fuertemente adsorbidos, excepto As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino. (Garcia & Dorronsoro, 1997). Los suelos de pH más básicos en general, presentan adsorción más fuerte para los metales pesados que los de pH más ácidos.

En la figura 5 se muestran los valores de pH para las distintas muestras de sedimento del Estero Quilacoya. Como se puede observar, la estación 3 es la que posee valores más bajos de pH, situándose ésta en niveles inferiores a 9, por lo que resulta más adecuado colocarla en un nivel neutro de pH. Las otras dos estaciones tienen niveles comparativamente más elevados de pH, sin que se supere un valor de 9 en ninguno de los casos para las 4 muestras.



Figura 5 Valores de pH de sedimentos para las distintas estaciones de muestreo en el Estero Quilacoya.

El rango de pH encontrado en las distintas estaciones varía entre 7,64 - 8,49; con un promedio de 8,19, clasificándose las muestras como moderadamente básicas, lo que indicaría que los metales estudiados no corresponderían a concentraciones de riesgo ambiental, ya que no estarían disponibles.

Las muestras correspondientes a las estaciones 1 y 2 resultan suficientemente distintas a las muestras de la estación 3 como para que se determine que se trata de datos atípicos ocasionados por algún fenómeno en particular que no ha podido ser detectado por los análisis. Sin embargo, el efecto de este hipotético fenómeno afectaría el pH de las otras dos estaciones, elevando su valor, aunque en un margen pequeño, por lo que se consideraría de escasa importancia.

### *Materia Orgánica del Sedimento*

La materia orgánica del suelo (MOS) se compone de sustancias húmicas y no húmicas, siendo las más relevantes para el presente estudio las sustancias húmicas además de los compuestos más estables del suelo (ácidos húmicos, ácidos flúvicos y huminas). Este suelo tiene además un número relativamente grande de grupos funcionales ( $\text{CO}_2$ , OH, C=C, SH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) por lo que tiene una alta afinidad por los iones metálicos, pudiendo formar complejos órgano- metálicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

La relación entre la materia orgánica y los metales pesados es importante para la biodisponibilidad de estos debido a su alta capacidad de formar complejos (Reichman, 2002). Los grupos carboxilatos de la materia orgánica forman complejos estables con metales, especialmente en sistemas básicos, donde la afinidad es mayor (González, 1993,1995; Beker & Senft, 1995; Yin, y otros., 1996) de esta forma los metales pesados quedan adsorbidos en la materia orgánica del suelo y en otras formas de materia orgánica humidificada (Rieuwerts, y otros., 1998; Silveira, y otros., 2003; Basta, 2004). Por tanto, al aumentar la cantidad de materia orgánica en el suelo también aumenta la formación de complejos órgano-metálicos.

La figura 6 muestra los valores encontrados de materia orgánica expresados en término de porcentaje, donde se puede observar, los valores oscilan de manera importante, incluso dentro de la misma estación de la toma de muestras.

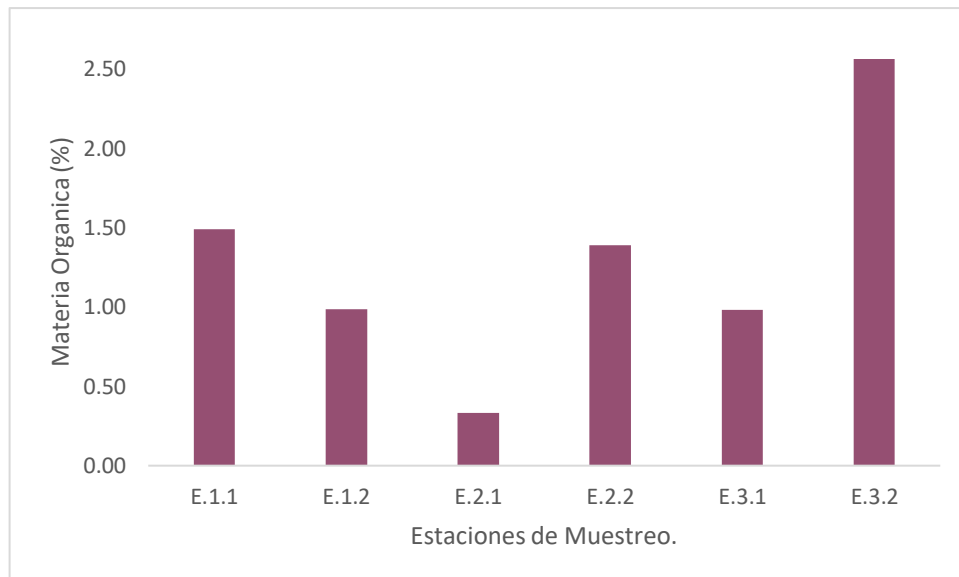


Figura 6 Porcentaje de Materia Orgánica de los sedimentos superficiales de las distintas estaciones de Muestreo del estero Quilacoya.

El porcentaje de materia orgánica para las muestras de sedimentos superficiales se encuentra en promedio de 1,2%. Esto concuerda con la literatura (Mesa Pérez, Hernández Pérez, & Díaz Rizo, 2020), pues se espera que en zonas con poca intervención antropogénica el porcentaje de materia orgánica se mantenga en un nivel similar.

El valor más bajo se encontró en la estación 2, que tuvo un valor de 0,33% en una primera toma de muestra y uno de 1,5% para la segunda. Una variación igual de importante se encuentra en la tercera estación, donde la primera toma fue nuevamente la más baja, con un valor de 1% contra uno de 2,5% de la segunda.

El caso de la primera estación resulta menos dramático, pues su variación es mucho más pequeña. Para este caso el primer valor es de 1% mientras que el segundo es de 1,5%.

Estas variaciones en el porcentaje de Materia Orgánica, pueden deberse a más de una causa, incluyendo aspectos como la propia producción biológica de la región, el aporte fluvial y la actividad humana. Sin embargo, en todos los casos se considera que esta variación es suficientemente pequeña como para no ser de importancia en el presente análisis (Rudolph *et al.*, 2002)

#### *Metales pesados Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos superficiales del estero Quilacoya*

El suelo no es solamente un receptor geoquímico para los contaminantes, sino que también actúa como un regulador natural que controla el transporte de elementos químicos y sustancias a la atmósfera, hidrosfera y biota. (Knox *et al.*, 1999). Dentro de los estudios por contaminación de metales pesados en sistemas acuáticos, los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona del sedimento.

A continuación, se presenta en la tabla 3 el valor establecido por normas extranjeras canadienses mostradas en Haluschak, Eilers, Mills y Grift (1998), respecto al contenido de metales pesados en los sedimentos para su comparación con los valores obtenidos.

Tabla 3. Valores aceptados por las normas canadienses de metales pesados en sedimento (CEQG).

		Estaciones De Muestreo (ppm)					
Metal	Valores aceptados	E1.1	E1.2	E2.1	E2.2	E3.1	E3.2
Cadmio	5-30ppm	16	18	26	1	8	7
Cobre	20-100ppm	56	80	80	110	69	120
Plomo	30-300ppm	56	46	74	215	920	1442
Zinc	100-400ppm	217	150	166	76	303	130

*Concentraciones de Zinc en el sedimento del Estero Quilacoya*

La figura 7 muestra las concentraciones de Zinc obtenidas para los sedimentos superficiales del estero estudiado. En donde cada concentración se determinó por duplicado sacando un promedio.

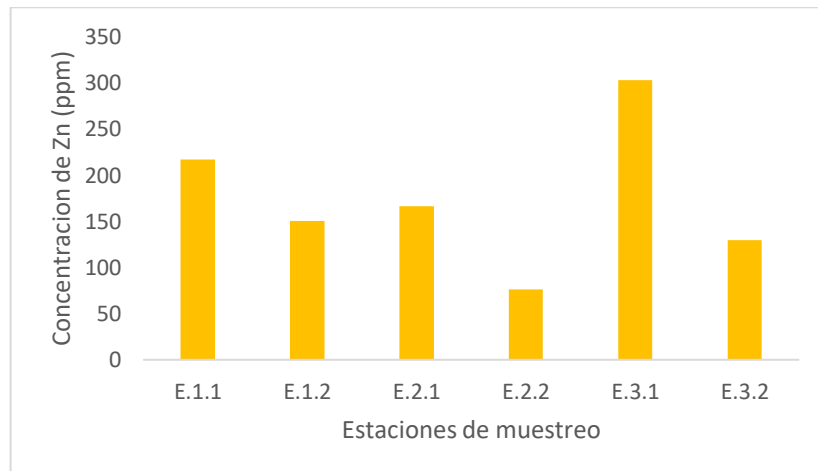


Figura 7 Concentración de Zinc de las muestras de sedimento del estero Quilacoya

Los niveles, como se puede observar, pueden variar bastante, siendo la mayor diferencia una de menos de 100ppm para el valor más bajo y de 350ppm para el más alto. Se considera en este sentido que valores entre 100 y 400 ppm de Zinc pueden causar fitotoxicidad mientras que niveles superiores pueden ser dañinos para el ganado. Por tanto, se considera que el contenido de Zinc en todas las muestras, salvo la segunda muestra del segundo sitio, contienen cantidades de mediana peligrosidad del elemento.

*Concentraciones de Cadmio en el sedimento del Estero Quilacoya.*

En figura 8 se muestra el gráfico con los valores de concentraciones de cadmio obtenidas, para las muestras de sedimentos. En donde cada concentración se determinó por duplicado sacando un promedio.

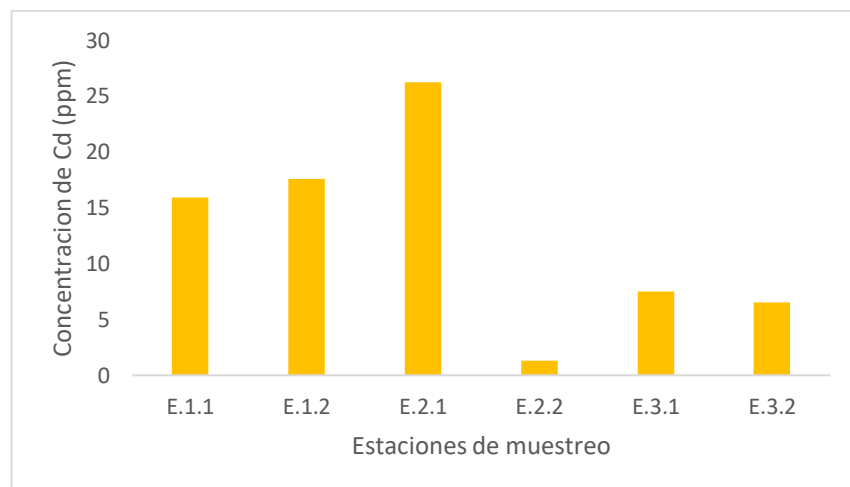


Figura 8 Concentración de Cadmio de las muestras de Sedimento del Estero Quilacoya.

La diferencia en cada uno de los casos resulta mucho menor que para el caso del Zinc, pues no existe nunca una diferencia superior a las 27ppm. Estos valores, usando como base criterios internacionales para su valoración, se consideran de escasa preocupación para los análisis actuales dado que es superando las 30ppm cuando se considera un nivel de alarma. Así, la primera toma del segundo sitio es la que más se acerca a estos valores.

*Concentraciones de plomo en el sedimento del Estero Quilacoya.*

Respecto a los contenidos de plomo en los sedimentos, se obtuvo diferencias bastante apreciables entre las distintas estaciones de muestreo, lo que indicaría un enriquecimiento puntual de este metal en el estero (ver figura 9).

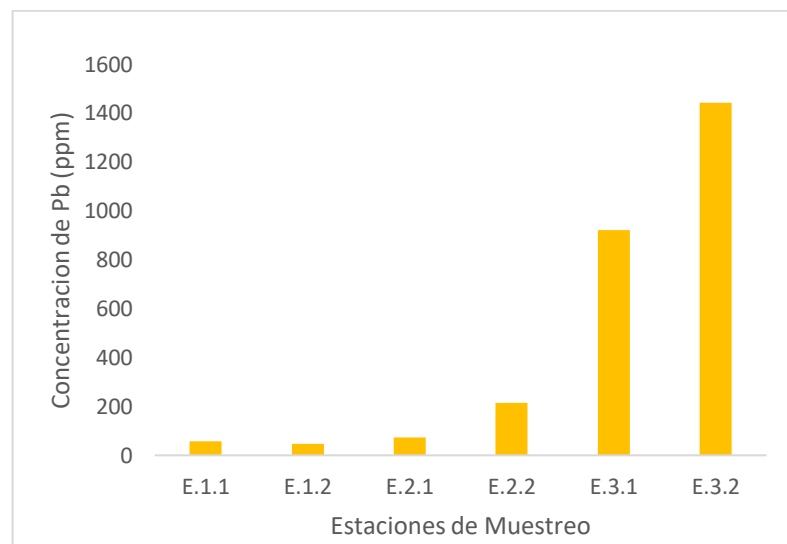


Figura 9 Concentración de Plomo de las muestras de Sedimento del Estero Quilacoya

Como se muestra en la figura 9, los valores resultan dentro de los valores aceptados en general, habiendo una diferencia únicamente en la estación 3, que presenta valores muy elevados de dicho elemento, llegando incluso a superar a las 1400ppm. Siendo que la diferencia entre los valores resulta tan significativa, se considera prudente evaluar las posibles causas, así como una posible relación entre este resultado y el previamente presentado en la figura 5 respecto al nivel de pH en cada una de las muestras. Además de esto y de una variación en los valores de la muestra dos de la ubicación 2, los únicos valores significativos son aquellos que superan las 300ppm, es decir, los de la muestra 3, de los que se ha hecho mención previamente.

La presencia de los metales Cd y Pb puede ser explicada por el uso de productos para la agricultura, especialmente el de fungicidas, pues estos pueden llegar a contener los elementos aquí estudiados. Algo similar ocurre con los insecticidas, que son también usados con mucha frecuencia en la agricultura y que de igual manera pueden contener materiales como el plomo y el cobre.

Una de las formas más comunes en que el plomo llega a los sedimentos es a través de los combustibles. Por tanto, es posible que la baja concentración de este metal en la estación 1 y 2 se deba al poco uso de estos vehículos en las zonas de cultivo de la región (Rúa Cardona, Flórez Molina y Palacio Bahena 2013), por el contrario la estación 3 las muestras se tomaron bajo de un puente zona de alto tráfico de vehículos, mostrando una mayor concentración de plomo.

*Concentraciones de Cobre en el sedimento del Estero Quilacoya.*

Las cantidades de Cobre presentes en el sedimento resultan normales y dentro de los estándares esperados. Si bien existen diferencias en cada una de las tomas, estas no resultan en niveles suficientemente significativos como para que se les tome en consideración como valores anormales. Estos valores se muestran en la figura 10 y en ella puede apreciarse que las variaciones en los niveles de Cobre no superan las 100ppm salvo en un caso, valor que se considera como de relevancia, aunque desde las 20ppm se pueden observar algunas consecuencias de escaso valor en las plantas de las regiones con esta cantidad de cobre en el sedimento.

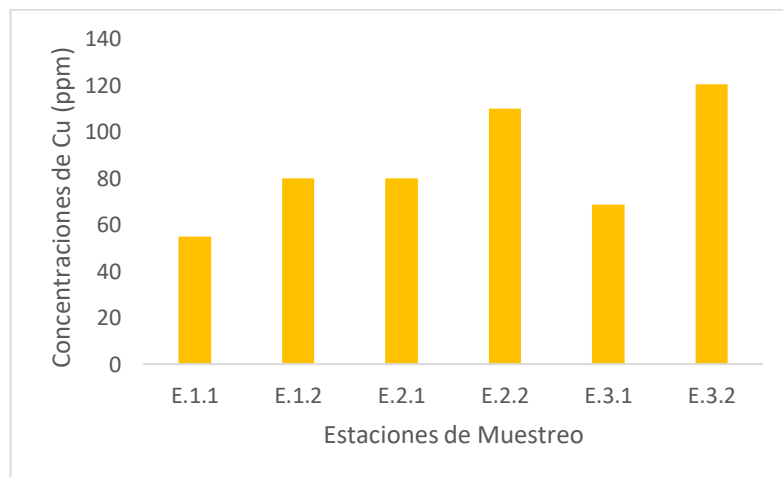


Figura 10 Concentración de Cobre de las muestras de Sedimento del Estero Quilacoya.

La aparición de niveles de ligera preocupación de distintos metales pesados coincide con la encontrada en otras regiones del mundo (Mesa Pérez, Hernández Pérez, & Díaz Rizo, 2020), esto implica un impacto importante en los sedimentos donde los humanos realizan algún tipo de actividad.

### Análisis Estadístico

Para realizar un análisis estadístico para los datos obtenidos, se usó coeficiente de correlación lineal de Pearson, en donde se compararon los diferentes metales pesados, materia orgánica y pH entre sí; este procedimiento se realizó utilizando el software STATISTIX 7.0, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.

Tabla4. Matriz de correlación entre concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn, Materia Orgánica (MO) y pH

Variable	MO	pH	Cd	Cu	Pb	Zn
MO	1					
pH	0,5378	1				
Cd	-0,6271	0,419	1			
Cu	0,5727	0,2738	-0,5379	1		
Pb	0,6861	0,9626	-0,5343	0,5133	1	
Zn	0,2867	0,411	-0,1795	0,7436	0,1521	1

Considerando la matriz de correlación (Tabla N°4) se puede obtener la siguiente información:

#### *Relación entre pH y Materia Orgánica*

Se encontró que existe una correlación positiva entre estas dos variables ( $r= 0,54$ ), lo que indica que es significativa la relación entre ambas variables, por lo tanto, al aumentar la materia orgánica aumentaría el pH.

#### *Relación entre Metales Pesados y Materia Orgánica.*

Se encontró que existe una correlación positiva, entre la mayoría de las variables de metales pesados con materia orgánica, exceptuando el cadmio, entre el resto de los metales hay una relación moderada ya que ( $r_{Cu}=0,57$ ;  $r_{Pb}=0,70$ ;  $r_{Zn}=0,29$ ), indicando que al aumentar la concentración de estos metales aumentaría el porcentaje de materia orgánica, y en cuanto al cadmio existe una correlación negativa ( $r_{Cd}=-0,63$ ), indicando que al aumentar una variable la otra disminuiría.

Una de las más probables causas es el uso de fungicidas e insecticidas en la agricultura, pues existe una relación ya conocida entre el uso de estos productos y la aparición de Cobre, Plomo y Zinc (Agriculture and Agrifood Canada, 1998).

#### *Relación entre Cd, Cu, Pb, Zn y pH.*

Se encontró que existe una correlación positiva entre los metales pesados estudiados y el pH ( $r_{Cd}=0,42$ ;  $r_{Cu}=0,27$ ;  $r_{Pb}=0,96$ ;  $r_{Zn}=0,41$ ), indicando la dependencia directa entre ellos. Además, una fuerte relación entre el plomo y pH en comparación

el resto de los metales. Como se hizo ya mención, es posible que esta relación exista debido a que en productos de uso para la agricultura pueden existir estos metales pesados, particularmente en fungicidas e insecticidas, salvo el cadmio, que no suele utilizarse en este tipo de productos.

*Relación entre Cu, Pb, Zn y Cd.*

Se encontró que existe una correlación negativa entre el cobre, plomo y zinc con respecto al cadmio ( $r_{Cu} = -0,54$ ;  $r_{Pb} = -0,53$ ;  $r_{Zn} = -0,18$ ), indicando que al aumentar una variable la otra disminuiría.

*Relación entre Metales Pesados, Cobre, Zinc y plomo.*

Se encontró que existe una correlación positiva tanto en plomo y zinc con cobre ( $r_{Pb} = 0,51$ ;  $r_{Zn} = 0,74$ ), como del plomo con el Zinc ( $r_{Zn} = 0,15$ ) mostrando una ligera relación, al aumentar una variable la otra aumentaría.

## CONCLUSIONES

✓ Los parámetros fisicoquímicos de agua del Estero Quilacoya, indican que no hay un nivel de peligro para la agricultura y uso local del agua. Sin embargo, si bien se trata de valores de poca importancia, resulta interesante que su aparición está vinculada principalmente a la actividad agrícola del sector.

✓ De acuerdo a los resultados obtenidos de pH en las muestras de sedimento del estero Quilacoya, éstas se clasifican entre neutras y ligeramente alcalinas.

✓ Las concentraciones presentes de los distintos metales pesados estudiados, en los sedimentos del estero Quilacoya, pueden resultar de ligera preocupación si se toma en cuenta las normativas como la de Canadá, que suele tener límites inferiores más bajos que otras zonas del mundo. Esto implica a su vez que las concentraciones de plomo en el sedimento son de preocupación y, por lo menos en una de las estaciones se encuentra a niveles que pueden poner en riesgo la agricultura local.

✓ Se aprecia una correlación entre los metales pesados y el porcentaje de materia orgánica y pH; ya que, en casos con niveles altos de metales pesados, la cantidad de materia orgánica disminuye, ocurriendo lo mismo con el pH. Además, implica que una actividad agrícola como la que se realiza en la región estudiada provoca cambios pequeños en aspectos como el pH, la cantidad de materia orgánica y la cantidad de metales pesados.

## **Bibliografía**

Alex Fernando Rúa Cardona, Jaime Alberto Palacio-Baena, María Teresa Flórez-Molina, Relation of hydrological pulse to sediment stratigraphy in the Ayapel Flood Plain Lake, Colombia , Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia: No. 70 (2014): Revista Facultad de Ingeniería (Jan-Mar 2014)

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2004.

Reseña Toxicológica del Cobre (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.

Baudo, R, Giesy, J P, and Muntau, H. Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants. United States: N. p., 1990.

Baker, D. E. y Senef, J. P. 1995. Chapter 8: Copper. En: Alloway, B. J. (Ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional. London, 2nd edition: 179-205 pp.

Baruah, N., P. Kotoky, K. Bhattacharyya, G. Borah. 1996. Metal speciation in Jhanji River sediments. The Science of the Total Environment 193, 1-12

Belkin, H. E., Spark, H. M. (1993). Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, USA. Environmental Geology 22, 106-111.

- Chen, W., Tan, S.K., Tay, J.H. (1996). Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, air, and soil pollution*.
- El Falaki, K., C. Perrin, L. Belkesam, A. Peisajovich & G. Martin. 1994. Impacto de los detergentes sobre los sedimentos. Movilización de metales. *Tecnología del agua* 128, 25-31.
- Förstner, U. & Salomons, W. (1980). Trace metals analysis on polluted sediments. I. assesment of surces and intensities. *Enviroment Technology Letters* 1, 494-505.
- Förstner, U. (1993). Metal speciation General concepts and applications. En: *Proceedings of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soils and sediments* *Int. J. Envirom. Anal. Chem.* 51, 5-23. Förstner, U., Salomons, W. (1998). Trace metals analysis on pollutied sediments. I. Assesment of sources and intensities. *Enviroment Technology Latters*. I: 494-505.
- García, I. and Dorrnsoro, C. 2005. Contaminación por Metales Pesados. En *Tecnología de Suelos*. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es>.
- González, M. S. 1993. Reducción de la toxicidad del cobre y cadmio en alfalfa mediante el uso de abonos orgánicos. *Agricultura Técnica*, 57: 245-249.

González, M. S. 1995. Chapter 17: Copper upper critical levels for plants on copper-polluted soils and the effect of organic additions. En: Adriano, D.C.; Z.E. Chen, S.S. Yang, (Eds.) Biochemistry of trace elements. Science and Technology Letters: 195-203.

Haluschak, P., R. G. Eilers, G. F. Mills and S. Grift. 1998. Status of Selected Trace Elements in Agricultural Soils of Southern Manitoba. Technical Report 1998-6E Land Resource Unit, Brandon Research Centre, Research Branch, Agriculture and Agri-Food Canada.

Instituto nacional de normalización de Chile. (08 de Noviembre de 2021). Norma Chilena Oficial NCh1333.Of78 Modificada en 1987. Obtenido de Registros de la calidad del agua para diferentes usos: [https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978\\_Mod-1987.pdf](https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978_Mod-1987.pdf)

J. H. Duffus, ""Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, no. 5, pp. 793–807, 2002

Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue.

Kabata-Pendias, Alina. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press, -Boca Raton, USA

Knox, S.A. (formerly A. Chlopecka), A.P. Gamedainger, D. Adriano, R.K. Kolka, and D.L.Kaplan. 1999. Sources and practices contributing to soil contaminants, in bioremediation of contaminated soils, Am. Soc. Agron., Madison, WI, 1999.

Lasat M. 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil.

US-EPA

Madeddu, R. (2005). Estudio de la influencia del cadmio sobre el medioambiente y el organismo humano: perspectivas experimentales epidemiológicas y morfofuncionales en el hombre y en los animales de experimentación. Universidad de Granada, Granada.

McBride, M., S. Sauve, and W. Hendershot. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 48 : 337-346.

Mesa Pérez, M. A., Hernández Pérez, R., & Díaz Rizo, O. (2020). Assessment of heavy metal pollution in sediments from the mampostón sub-watershed (mayabeque, cuba) using X-ray fluorescence analysis. *Nucleus*, 28-32.

Moalla, S.M., Awadallah, R.M., Rashed, M.N., Soltan, M.E. (1998). Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hidrobiologia* 364, 31-40.

R. G. Bates: Determination of pH, Theory and Practice. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973

Riechaman M.S. 2002. The responses of plants to metals toxicity: A review focusing on copper, manganese and cinc. *Australian Minerals and Energy Environment Foundation* 54p

Rieuwert J.S., Thonton I., Farago M.E and Ashmore M.R 1998 Factor influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metal. *Chemical speciation and Bioavailability*, 10(2): 61-75.

Rúa Cardona, A. F., Flórez Molina, M. T., & Palacio Bahena, J. (2013). Variación espacial y temporal en los contenidos de mercurio, plomo, cromo y materia orgánica en sedimento del complejo de humedales de Ayapel, Córdoba, noroccidente colombiano. *Revista Facultad de Ingeniería*, 244-255.

Rudolph, A., Franco, C., Becerra, J., Barros, A., & Ahumada, R. (2002). Evaluación de materia orgánica e hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos superficiales, bahía concepción-Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*.

Sá, E. A., Bertol, I., Rafaeli Neto, S. I., & Schier, D. T. (2022). No-tillage implementation: Analyzis on water-based sediment flow in the Marombas River, Brazil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Agriambi*, 204-211.

Silviera M.L.A., L.R.F. Alleoni, and L.R.G. Guilherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agrícola*.

Steubing, L., Godoy, R., & Alberdi, M. (2001). *Metodos de ecologia vegetal* (primera edicion ed.). Santiago de Chile, Chile: Editorial Universitaria, S.A.

Vila I., M. Contreras & J. Pizarro, (1996). Análisis del Efecto del Material Particulado en aguas de riego. I-IX región. Antecedentes Preliminares. Informe Final. S.I.T. N° 35. Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas. Departamento de Conservación y Protección de Recursos hídricos. Convenio Lab. Limnología, Fac. Ciencias, Dpto. Cs Ecológicas, U. de Chile.90 pp

Wright, J. (2003). Environmental Chemistry (1ra ed.). New York: Routledge

Willard H. H., Merrit L. L., Dean J. A. 1974. Instrumental methods of analysis. 5th edition Van Nostrand.

Yin.; H.E Allen, Y. Li,. C.P. Huang, and P.F. Sanders. 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, Chloride and organic matter. J. Environ.