ESCUELA DE POSGRADO NEWMAN

MAESTRÍA EN GESTIÓN MINERA Y AMBIENTAL



Evaluación de la calidad de sedimento marino por metales pesados en el puerto de llo, Perú

Trabajo de Investigación para optar el Grado a Nombre de la Nación de:

Maestro en

Gestión Minera y Ambiental

Autor:

Bach. Condori Apaza, Renée Mauricio

Docente Guía:

Mtro. Niquén Espejo, Christopher

TACNA - PERÚ

2023

Renée Condori

INFORME DE ORIGINALIDAD

15%
INDICE DE SIMILITUD

14% FUENTES DE INTERNET

8%
PUBLICACIONES

5%
TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

"El texto final, datos, expresiones, opiniones y apreciaciones contenidas en este trabajo son de exclusiva responsabilidad del (los) autor (es)"

INDICE

INDICEIII
Resumen 1
Abstract3
Introducción5
CAPITULO I: ANTECEDENTES DE ESTUDIO9
1.1 Título del Tema9
1.2 Planteamiento del Problema9
1.3 Formulación del Problema 11
1.3.1 Problema General 11
1.3.2 Problemas Específicos11
1.4 Hipótesis de Investigación 11
1.4.1 Hipótesis General 11
1.4.2. Hipótesis Específicas 11
1.5 Objetivos de la Investigación12
1.5.1. Objetivo General 12
1.5.2. Objetivos Específicos12
1.6 Metodología 12
1.6.1 Tipo de Investigación 12
1.6.2 Diseño de Investigación13

1.6.3 Operacionalización de Variables13
1.6.4 Población y Muestra 13
1.7 Justificación 15
1.8 Principales definiciones15
1.9 Alcances y limitaciones17
1.9.1 Alcance social 17
1.9.2 Alcance temporal 17
1.9.3 Alcance espacial 17
1.9.4 Limitaciones 18
CAPITULO II: MARCO TEORICO19
2.1 Antecedentes de la Investigación19
2.1.1 Internacionales
2.1.2 Nacionales 22
2.1.3 Locales
2.2 Bases Teóricas
2.2.1 Contaminación de ecositemas acuáticos
2.2.1.1 Clasificación de la contaminación 27
2.2.1.2 Tipos de contaminantes
2.2.2 Sedimentos Marinos
2.2.3 Metales Pesados 29
2.2.4 Marco Legal Nacional 30

2.2.5 Marco Legal Internacional	32
2.2.6 Técnicas Analíticas	32
2.2.7 Definición de Conceptos	36
2.3 Análisis Comparativo de las Bases Teóricas	. 38
2.4 Análisis Crítico de las Bases Teóricas	41
CAPITULO III: MARCO REFERENCIAL	43
3.1. Reseña histórica	43
3.1.1 Localización del Puerto de Ilo	44
3.2. Filosofía del Sector Ambiental	45
3.3. Presentación de los Actores	46
3.3.1 Población	46
3.3.2 Situación Productiva Industrial	47
3.3.3 Ministerio del Ambiente	50
3.4. Diagnostico Sectorial	51
3.4.1 Análisis FODA	.54
CAPITULO IV: RESULTADOS	56
4.1 Marco metodologico	56
4.1.1 Tipo y diseño de estudio	56
4.1.2 Población	56
4.1.3 Muestra	. 57
1 1 4 Instrumentos	57

4.2 Resultados	59
4.2.1 Parametros fisicoquímicos de agua de mar in situ	59
4.2.2 Parametros quimicos en sedimento marino por FRX	62
4.2.3 Parametros químicos en sedimento marino por Difraccion-DFRX	65
4.2.4 Concentracion de metales pesados en sedimento marino V.S. USE	РА
	68
CAPITULO V: RECOMENDACIONES	75
CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	86
ÍNDICE DE FIGURAS	
Figura 1. Ubicación del Puerto de Ilo	14
Figura 2. Actividades del Proyecto de Tesis	14
Figura 3. Ley de Bragg	34
Figura 4. Fluorescencia de Rayos X	35
Figura 5. Mapa de la Provincia de Ilo	44
Figura 6. Mapa de localización del puerto de llo dentro de la Provincia de llo	45
Figura 7. Organigrama del ente rector en el Ministerio del Ambiente	51
Figura 8. Fundición Souther Copper Coporation	52
Figura 9. Playa el Diablo	53
Figura 10. Plava tres Hermanas	53

Figura 11. Compuestos mineralógicos en sedimentos marinos por DFRX 53
Figura 12. Concentración de Plomo (Pb) en sedimentos marinos
Figura 13. Concentración de Cobre (Cu) en sedimentos marinos
Figura 14. Concentración de Zinc (Zn) en sedimentos marinos
Figura 15. Concentración de Cobalto (Co) en sedimentos marinos
Figura 16. Concentración de Niquel (Ni) en sedimentos marinos
Figura 17. Concentración de Manganeso (Mn) en sedimentos marinos
ÍNDICE DE TABLAS
Tabla 1.Cronograma de actividades
Tabla 2.Plan de muestreo según coordenadas de acuerdo al protocolo 54
Tabla 3.Aplicación del análisis FODA para el presente proyecto
Tabla 4.Parámetros fisicoquímicos in situ - invierno
Tabla 5.Parámetros fisicoquímicos in situ - primavera
Tabla 6.Parámetros fisicoquímicos in situ - verano
Tabla 7.Concentración de metales pesados en sedimentos marinos 62
Tabla 8.Análisis de varianza de concentración de metales pesados en sedimentos
marinos
Tabla 9. Prueba de normalidad por zonas de muestreo de la concentración de metales
pesados en sedimentos marinos
Tabla 10.Distribución de compuestos mineralógicos en sedimentos marinos 655

RESUMEN

La contaminación y dispersión de los metales pesados en el ecosistema acuático marino en nuestro planeta es un problema crítico y actual, a medida transcurre el tiempo de vida se ve comprometido nuestro futuro porque el océano o mares son los más extensos en el planeta tierra, donde la humanidad realiza infinidad de actividades ya sean recreativas, extracción de recursos hidrobiológicos del medio marino para el consumo humano y animal e incluso como medio acuático para la maricultura. Los sedimentos son compartimentos ambientales activos capaces de intercambiar las especies químicas con la columna de agua, degradando su calidad e influyendo en la toxicidad de la matriz. El análisis de metales pesados en sedimentos mediante la concentración promedio se han utilizado para evaluar el alcance de su contaminación. La escasa información sobre la calidad de ecosistemas acuáticos marinos que se presenta en la provincia de llo fue una oportunidad de plantearnos como objetivo la determinación de los niveles de concentración por metales pesados en los sedimentos marinos se realizó mediante instrumentos analíticos por fluorescencia de rayos X y para la detección de los compuestos mineralógicos mediante difracción por fluorescencia de rayos X, los resultados se confrontaron con estándares para sedimentos marinos establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). Nuestras zonas de muestreo de sedimentos marinos fueron; la playa Tres Hermanas, la playa el Diablo y playa frente Fundición a un intervalo de profundidad entre 10.5 metros a 16.7 metros, la toma de muestras fue por

buceo.

2

Los resultados obtenidos nos indican que los niveles de concentración en zonas de

estudio del puerto de llo y las estaciones de invierno, primavera, y verano, sobrepasan

los estándares establecidos por USEPA debido a la influencia antropogénica que se

tiene presente en cada área de estudio y son; el Cobalto, Manganeso y Níquel; caso

curioso es para el Cobre que en época de invierno y en la zonas de playa tres

hermanas y frente fundición sobre pasan los estándares establecidos por USEPA

donde nos muestra que los sedimentos en esta área de estudio frente fundición son

muy tóxicos en las estaciones del año; además, se demostró que para el caso de

Plomo sobrepasan los estándares solo en estación de invierno en playa el diablo y

Zinc en playa el diablo y fundición en época de invierno respectivamente según

Estándares de Calidad sobre Sedimentos marino costeros de USEPA.

Por lo tanto, podemos concluir que la calidad de sedimentos marinos no son los

adecuados y por cual esto afecta de manera adversa a las especies acuáticas del

ecosistema marino y esto también se ve asociado a los posibles efectos adversos a

la salud humana.

Palabras clave: Sedimento marino, metales pesados, toxico, crustáceos, FRX.

ABSTRACT

Pollution and dispersion by heavy metals in the marine aquatic ecosystem on our planet is a critical and current problem. As life goes by, our future is compromised because the ocean or seas are the largest on planet earth, where the Humanity carries out countless activities, be they recreational, extraction of hydrobiological resources from the marine environment for human and animal consumption and even as an aquatic environment for mariculture. Marine sediments are active environmental spaces with the capacity to exchange chemical species with the water column, varying the quality and influencing the toxicity of the area. The analyzes carried out on the sediments for heavy metals were worked through average concentrations in order to evaluate the degree of contamination.

The scarce information on the quality of marine aquatic ecosystems that occurs in the province of Ilo was an opportunity to consider as an objective the determination of concentration levels by heavy metals in marine sediments was carried out using X-ray fluorescence analytical instruments. and for the detection of mineralogical compounds by X-ray fluorescence diffraction, the results were compared with standards for marine sediments established by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). The marine sediment sampling areas were; Tres Hermanas beach, El Diablo beach and beach in front of Fundicion at a depth range between 10.5 meters to 16.7 meters, the sampling was by diving.

The results obtained indicate that the concentration levels in the study areas of the port of Ilo and the winter, spring, and summer seasons exceed the standards established by USEPA due to the anthropogenic influence that is present in each study area and are; Cobalt, Manganese and Nickel; A curious case is for Copper that in winter and in

4

the Tres Hermanas beach and the Fundicion front, the standards established by the

USEPA are passed, which shows us that the sediments in this study area, Fundicion

front, are very toxic during the seasons of the year.; In addition, it was shown that in

the case of Lead, only in the winter season in the Diablo beach and Zinc in the Diablo

beach and Fundicion front in winter time, respectively, the Quality Standards of USEPA

coastal marine sediments exceed the standards.

Therefore, we can conclude that the quality of marine sediments is not adequate and

therefore adversely affects aquatic species in the marine ecosystem in some way, and

this is also associated with the occasional presence of possible adverse effects on

human health.

Keywords: Marine sediment, heavy metals, toxic, crustaceans, FRX.

INTRODUCCION

La industrialización y desarrollo de las zonas costeras ha contribuido a una mayor contaminación de los estuarios y aguas marinas costeras con metales pesados. La mayoría de metales pesados en estuarios y aguas costeras provienen de la escorrentía de agua dulce y de la atmósfera. Los metales pesados en las zonas costeras pueden tener un origen natural o por actividades antropogénicas y las fuentes naturales pueden descargar diferentes metales al agua marina en formas sólidas tanto disueltas como suspendidas. Normalmente, tales metales tienden a acumularse en los sedimentos por adsorción superficial o precipitación. Los diferentes procesos de sedimentación de metales (y otros contaminantes) inicialmente pueden considerarse beneficiosos ya que los compuestos potencialmente tóxicos están relativamente pasivados (y concentrados) en los sedimentos. Sin embargo, esto también puede causar problemas a largo plazo, ya que pueden interactuar y alterar la población béntica. Más importante aún, se ha demostrado recientemente que los metales tóxicos juegan un papel importante en la modificación de los parámetros bioquímicos del agua del fondo en áreas marinas costeras con un fuerte impacto en los foraminíferos bentónicos y organismos acuáticos. (Burton and Johnston, 2016)

Desde un punto de vista analítico, los patrones de concentración en los sedimentos difieren de los patrones de concentración en el agua, por lo que los sedimentos pueden considerarse, a diferencia del agua, un marcador de contaminación mucho más consistente y valiosos indicadores del impacto de la contaminación de diferentes actividades humanas sobre el medio marino. Por tanto, el análisis de sedimentos también puede informar sobre los mecanismos de transporte, así como los sitios de acumulación preferidos. En consecuencia, el análisis de sedimentos desempeña un

importante papel en la evaluación sobre la contaminación del medio marino y, además, los sedimentos también se pueden utilizar para identificar diferentes fuentes de contaminación debido a sus tasas de acumulación (se pueden acumular grandes concentraciones de metales pesados y otros en los sedimentos en un plazo de tiempo relativamente corto) y conservación. (Al-Abdalia et al. , 1992)

Recientemente se han llevado a cabo estudios geoquímicos regionales en diferentes áreas para predecir un impacto ambiental. El estudio de la distribución regional de un elemento en particular trata de identificar fuentes antropogénicas de químicos industriales, urbanos o agrícolas que pueden estar contribuyendo a una degradación ambiental real o percibida. Un muestreo inicial mostró los niveles de fondo y logrando así poder pronosticar que estos niveles cambiarán con el tiempo de una manera predecible. (INGEMET, 2019)

Los depósitos de sedimentos contienen contaminantes los que son ignorados cuando el principal problema de contaminación son los vertidos industriales fácilmente identificables. Estas descargas industriales, las fuentes difusas de contaminación, la escorrentía de aguas pluviales y los sedimentos, se reconocen como fuentes de contaminación a largo plazo y generalizadas para los sistemas acuáticos. También se encontró que los impactos sustanciales en el ecosistema de los contaminantes asociados con los sedimentos van desde efectos directos en las comunidades bénticas hasta contribuciones sustanciales a las cargas de contaminantes y efectos en las regiones tróficas superiores de la cadena alimentaria. (Caruso et al., 2011)

Existe el caso que se contaminan los sedimentos cuando la calidad del agua ha mejorado en muchas áreas y esto ocurre debido a que diferentes sustancias químicas se combinan con partículas orgánicas o inorgánicas que finalmente se asientan al

fondo de nuestros ríos, arroyos, embalses, estuarios, lagos y aguas marino costeras. Cuando los contaminantes logran unirse sobre la superficie de una partícula o se absorben en su matriz, es menos probable que se biotransformen y la desorción suele ser muy lenta; por lo tanto, los contaminantes adsorbidos residirán durante largos períodos en los sedimentos. En los sedimentos se tienen contaminantes que son acumulables en pequeñas partículas de grano fino y se asientan en áreas de depósito. Esto es promovido en gran medida por el área superficial muy alta de las partículas y el incremento de las concentraciones de la materia orgánica en las partículas finas los cuales absorben contaminantes orgánicos. (Calderon and Valdez, 2012)

Los sedimentos son esenciales en el funcionamiento de los ecosistemas acuáticos, porque es conocido que los sedimentos son extremadamente importantes en la red alimentaria y sirven como reservorio de contaminantes en la bioacumulación y la transferencia trófica. Una vez que la concentración de contaminación química alcanza un punto en el que causa efectos adversos a la biota, se considera contaminada.

La importancia del estudio de sedimento en la calidad de los sistemas acuáticos fue establecida por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos en la década de 1980 donde identifica los sedimentos como la causa más extendida de deterioro de los ríos y arroyos de la Nación, lagos, embalses, lagunas, estuarios y zonas marino costeras. Los sedimentos contaminados se han señalado como un problema ambiental importante, la preocupación es que las sustancias tóxicas persistentes (sustancias venenosas que tardan mucho tiempo en descomponerse) en el sedimento se acumularán en la carpa, el bagre, cangrejos y otros peces que habitan en el fondo. Estos contaminantes pueden transferirse a los peces porque se han alimentado de los organismos o porque han entrado en contacto con los sedimentos

pueden transferirse nuevamente a la vida silvestre, las aves y las personas que comen pescado y mariscos. Este proceso, por el cual los organismos pueden acumular niveles de sustancias químicas persistentes más altos que en los sedimentos o el agua, se denomina biomagnificación, en la actualidad en muchos países y en nuestro Perú se debería adoptar para una mejor gestión ambiental la Guía de Muestreo y Estándares de calidad de los sedimentos marino costeros de USEPA.

En los últimos años 50 años el desarrollo de la zona costera del Perú ha aumentado considerablemente. El Puerto de llo también ha incrementado su actividad industrial y las áreas urbanas de la ciudad ha crecido de manera tangible. En la presente investigación se estudiaron químicamente sedimentos de fondo marino frente a zonas de influencia antropogénica hacia la Bahía de la zona costera de llo, Perú, por el método analítico de fluorescencia de rayos X y por Difracción de rayos X con la finalidad de evaluar el sedimento marino actual, calidad ambiental en términos de contaminación por metales como; manganeso, cobre, zinc, níquel, plomo y cobalto que se encuentran retenidos en el fondo del mar de la zona costera y posible riesgo para la biota del área y, en consecuencia, para la salud de la población.

CAPITULO I: ANTECEDENTES DE ESTUDIO

1.1 Título del Tema

Evaluación de calidad de sedimento marino por metales pesados en puerto de Ilo, Perú.

1.2 Planteamiento del Problema

La degradación de la calidad del ecosistema acuático marino es afectada por la contaminación antropogénica y por consecuencia el deterioro de nuestra gran reserva alimentaria, ecológica y turística. en la actualidad se viene perjudicando directamente la flora y fauna marina, tal como se ha logrado identificar en diferentes países de nuestro planeta que tienen población e industria cercanos a sus litorales.

Según investigaciones realizadas a nivel internacional nos indican que los problemas de contaminación en el ecosistema marino costero están estrechamente relacionados con el crecimiento exponencial de la población cercano a las zonas costeras, y por las actividades que se desarrollan en las mismas del tipo industrial, minería, pesquera y/o agrícola, así mismo la contaminación proviene de afluentes cercanos a los ríos. (Ramos, Vidal, Vilardy, & Saavedra, 2008; Trujillo & Guerrero, 2015)

Los factores de geoacumulación y enriquecimiento en sedimentos por metales traza o metales pesados (Fe, Mn, Cr, Ni, V, Ni, Co, Zn, Pb, y Cu) y en agua de mar donde muestran valores representativos y comparables a los reportados para sitios con actividades naturales y antropogénicas similares en el mundo. (Wang et al, 2011)

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos - USEPA ha desarrollado protocolos y estándares de calidad utilizando datos de investigaciones en sedimentos marinos con la finalidad de tomar las medidas respectivas para cuidar, conservar y recuperar áreas afectadas. Los sedimentos sirven como almacén de los metales, los factores que influyen en las concentraciones son por efluentes, ríos, arroyos, actividad industrial, atmosférica, entre otros.

La contaminación de ecosistemas acuáticos marinos es una preocupación a nivel mundial y es por eso que otra forma de medir la contaminación es a partir de estudios en sedimentos marinos, lo cual no es ajeno en el puerto de llo y en todo nuestro litoral peruano no se cuentan con estudios referentes a sedimentos marinos como consecuencia de la contaminación antropogénica donde los factores que influyen directamente en los ecosistemas marino costeros son los contaminantes generados por las áreas urbanas e industrias mineras y pesqueras en el puerto de llo, entre los principales contaminantes están los metales pesados responsables de la disminución o extinción de reservas o áreas naturales, por tal motivo es fundamental realizar un estudio sobre la variación de la concentración de metales pesados en sedimento marino en zonas con alto impacto antrópico donde los metales de interés son: Plomo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Zn), cobalto (Co) y manganeso (Mn),.

Para esta problemática es que se realiza el presente estudio en el litoral de llo mediante la toma de muestras de sedimentos marinos en tres puntos específicos del puerto de llo donde existe presencia de Industrias, para lo cual se tomarán muestras representativas, análisis en laboratorio por Espectroscopia de Difracción y por Fluorescencia de Rayos para luego comparar con estándares de USEPA, en nuestro

país aún no se ha desarrollado este tipo de estándares para verificar calidad de ecosistema acuático.

1.3 Formulación del Problema

1.3.1 Problema General

¿Cuáles son las concentraciones de metales pesados (Co, Mn, Pb, Ni, ¿Cu y
 Zn) en el sedimento marino de la zona costera del puerto de llo?

1.3.2 Problemas Específicos

- ¿Cuáles serán las concentraciones de metales pesados que sobrepasan los estándares de calidad?
- ¿Qué diferencias habrá entre las concentraciones de metales pesados en cada uno de las zonas de estudio?

1.4 Hipótesis de Investigación

1.4.1 Hipótesis General

 Las diferentes concentraciones de metales pesados en sedimento marino sobrepasan en cada una de las zonas de estudio los estándares de calidad ambiental debido a la influencia de la actividad antropogénica.

1.4.2. Hipótesis Específicas

- Las diferentes concentraciones de metales pesados (Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Pb) en sedimento marino costero sobrepasan los estándares de calidad ambiental.
- Las diferencias existentes entre las concentraciones de metales pesados en cada uno de las zonas de estudio son muy significativas.

1.5 Objetivos de la Investigación

1.5.1. Objetivo General

Evaluar las concentraciones de metales pesados (Co, Mn, Pb, Ni, Cu y
 Zn) en el sedimento marino de la zona costera del puerto de Ilo, Perú.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de metales pesados en muestras de sedimento marino en las áreas de estudio por método de Difracción y Fluorescencia de Rayos X.
- Comparar la obtención de cada concentración de metal pesado versus estándares de calidad ambiental para sedimento marino de USEPA.

1.6 Metodología

El método de la investigación es cuantitativo y correlacional, porque se recabará información de los análisis de muestras y se realizará match entre cada área de trabajo y en estaciones del año diferentes, también comparar con estándares de calidad, estadísticamente se tratarán por ANOVA y prueba estadística.

1.6.1 Tipo de Investigación

Investigación básica o pura, tiene por objetivo obtener información sobre el ecosistema marino de llo a través de los sedimentos analizando los niveles de concentración de metales pesados y la influencia de los mismos en la actividad de la vida acuática en la población del puerto de llo. Ver anexo 1.

1.6.2 Diseño de Investigación

Es de tipo no experimental – longitudinal, porque se realizará la toma de muestras de sedimento marino en tres áreas específicas del puerto de IIo, en tres estaciones diferentes del año y una vez acumulada la información se procederá a comparar entre las diferentes áreas de trabajo y en entre los tres tiempos diferentes del año, a la vez comprar con estándares de calidad Ambiental USEPA, porque en nuestro país no existe para sedimento marino y solo tenemos para agua.

1.6.3 Operacionalización de Variables

a) Variable Independiente

Concentración de metales pesados, en este caso la variable que se desconoce la información la cual será obtenida de los respectivos análisis de muestras.

b) Variable Dependiente

Calidad de Sedimento Marino, es la variable que depende de la variable independiente.

1.6.4 Población y Muestra

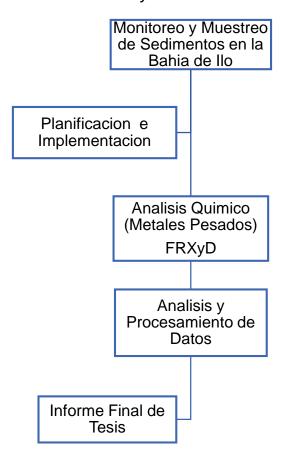
La población es el puerto de llo y en la cual tenemos tres áreas de trabajo donde se recolectarán las muestras y son: Playa tres hermanas, Playa el Diablo, y frente fundición de Southern Copper Corporation – llo. Estos puntos de muestreo fueron seleccionados por la actividad antrópica que se tiene en el puerto de llo.

Figura 1
Ubicación del Puerto de Ilo



Figura 2

Actividades del Proyecto de Tesis



1.7 Justificación

La presente investigación tiene por objetivo determinar la contaminación del ecosistema acuático marino a través de los sedimentos marinos mediante el nivel de concentración de los metales traza presentes en muestras de sedimentos marinos y presentar las razones teóricas mediante el estudio de los metales traza por la técnica de Difracción y Fluorescencia de rayos X en las muestras en tres puntos de estudio en el ecosistema acuático marino del puerto de Ilo, la aplicabilidad de esta investigación según protocolos de muestreo y análisis en laboratorio generara datos e información actualizada con respecto a los antecedentes históricos de actividad antrópica como industria minera, actividad portuaria, escombros mineros, efluentes sanitarios, actividad pesquera, entre otros. El estudio aportara con información actualizada y a futuro para poder regenerar otros trabajos de investigación y además que se está contribuyendo con otro método que utiliza en los Estados Unidos de América de la Agencia de Protección Ambiental con la finalidad de evaluar la calidad ambiental del ecosistema acuático del puerto de llo, a través de sedimentos mediante la Fluorescencia de Rayos X y Difracción lo que en nuestro país no se realiza, así se facilitara a reconocer como se encuentra el medio acuático marino y cuáles son los metales traza que se encuentran o afectaran a mediano y largo plazo.

1.8 Principales definiciones

a) Sedimentos Marinos: Compuestos depositados en el fondo de sistemas acuáticos, estos pueden ser de varios tamaños, formas y mineralogía. También son el almacenamiento final de compuestos producidos por las aguas superficiales y de procesos naturales que terminan en el mar por diferentes

- procesos antrópicos o naturales que terminan decantando en la superficie del fondo marino (Wang et al, 2011).
- b) Contaminación de Ecosistemas Acuáticos: Corresponde a la adición de sustancias que alteren la composición natural de estos, la constante adición de estos compuestos al medio natural causa rezagos que podrían llegar a destruir la vida tanto animal como vegetal del ecosistema acuático. (EPA, 2021).
- c) **Metales pesados:** Son aquellos elementos químicos de densidad alta que por lo menos son cinco veces mayor al del agua, se caracterizan por ser tóxicos para el ser humano y otros organismos. (Gonzales-Macias, et al.,2006)
- d) **Antrópico:** Daño producido por la actividad humana (RAE, s.f.).
- e) **Efluentes:** Fluido que procede de una planta industrial (RAE, s.f.).
- f) Espectroscopia por fluorescencia de rayos X: Es una técnica analítica que consiste en la emisión secundaria o fluorescente de radiación la cual es generada por la excitación de una muestra con una fuente de rayos X. La radiación primaria o radiación X cumple la función de expulsar electrones de capas interiores del átomo (Díaz, 2014).
- g) Difracción de rayos X: Técnica analítica que analizar la estructura atómica o molecular de los materiales. No es destructivo y funciona con mayor eficacia con materiales que son total o parcialmente cristalinos. La técnica a menudo utiliza muestras en polvo finamente hasta un estado uniforme. La difracción es cuando la luz se desvía ligeramente cuando pasa por el borde de un objeto o encuentra un obstáculo o una abertura. El grado en que ocurre depende del tamaño relativo de una longitud de onda en comparación con las dimensiones del obstáculo o la apertura que encuentra. (Cullity, 2001).

h) **Estándar de Calidad Ambiental:** Son medidas ambientales y los cuales son producto de las emisiones o efluentes producidas por las diferentes actividades y más la acción propia de la naturaleza quien tiene la capacidad de absorción o dilución de las emisiones o efluentes (MINAM, 2017).

1.9 Alcances y limitaciones

Para el presente proyecto de tesis se cuenta con la logística y planificación adecuada para poder realizar y con la ayuda respectiva de los laboratorios de Química de la Universidad Nacional de San Agustín, LABINVSERV-UNSA y con el respectivo acceso para la extracción de sedimentos marinos de las playas respectivas con el apoyo de la Universidad Nacional de Moquegua. El tiempo tiene una limitante que solo lo puedo trabajar en 8 meses en el puerto de llo, por lo que este proyecto está en proceso de conclusión.

1.9.1 Alcance social

La población del puerto de llo y la autoridad del agua ANA-MINAN, quienes podrán tener información de la calidad del ecosistema marino a través del estudio de sedimentos marinos por fluorescencia de rayos X y difracción.

1.9.2 Alcance temporal

La presente investigación se realiza entre enero y noviembre del 2022.

1.9.3 Alcance espacial

El estudio se realizará en el puerto de Ilo, ubicado entre zonas puntuales: Playa tres hermanas, El Diablo y Frente Fundición de Southern.

1.9.4 Limitaciones

El estudio no presenta ninguna limitación, se tiene respectivo acceso para la toma de muestras del sedimento marino en las playas respectivas con el respaldo de la Universidad Nacional de Moquegua y a los respectivos análisis en los laboratorios de Química de la Universidad Nacional de San Agustín, LABINVSERV-UNSA. Única limitación es la falta de estándares para sedimento marino en Perú.

1.10. Cronograma

Tabla 1Cronograma de actividades

ACTIVIDADES POR MES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Recopilación Bibliográfica	х	х							
Elaboración de plan de tesis	х	х							
Muestreo de sedimentos marinos		х			х			Х	
Análisis de muestras en laboratorio por FRX y DFRX		х	х		х	х		х	х
Análisis y procesamiento de datos			х			x			х
Revisión y presentación de la Tesis									х

CAPITULO II: MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes de la Investigación

2.1.1 Internacionales

Según (Abdal-Kareem et al., 2019) nos presenta la determinación de la concentración de algunos elementos metálicos en agua de mar en el estado de Kuwait, siendo la principal fuente de agua en el país, por lo que es importante observar continuamente sus propiedades y calidad. Obtuvieron muestras de agua de trece lugares diferentes, con una distancia de 1 a 1,5 km a lo largo de la costa desde los extremos de norte hacia sur a una profundidad de 1 metro. Los lugares de trabajo fueron seleccionados debido al impacto del medio ambiente marino y los procesos industriales urbanos que dan en el país. Fueron 13 áreas de muestreo como: Miudaira, Al-Doha, Ras Ushairij, Al-Shuwaikh, Ras Al-Ajuozah, Ras Al-Ardh, Al-Misilah, Al-Beda, Al-Bahrea, Al-Fintas, Al-Manqaf, Puerto de Mina Abdullah, Al-Julaiah, Ras Al-Zour. Los elementos metálicos que se estudiaron fueron arsénico (As), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), plomo (Pb), mercurio (Hg) y cadmio (Cd). La recolección de muestras de agua se realizó en botellas de polietileno y, al llegar al laboratorio, se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica además de otros métodos y técnicas de análisis.

Según (Tranchina, et al., 2008) la determinación de concentraciones como Cr, Pb, Hg, Cu y Zn, se realizó por espectrofotometría de absorción atómica, en la fracción fina (<63 µm) de sedimentos superficiales recogidos en 30 sitios en el Golfo de Palermo (Sicilia, Italia) para evaluar la los niveles y la distribución espacial de estos elementos. Las estaciones de muestreo, que forman una cuadrícula en el interior de estas áreas de estudio, se caracterizan por la proximidad geográfica y por la presencia

de fuentes de contaminación. La técnica de comparación de proporciones junto con la agrupación jerárquica, el árbol de expansión mínimo y una comparación de los principales componentes fueron utilizados para el análisis estadístico de los datos, lo que permite describir mejor la distribución espacial de los niveles de metal. Lo que permite evaluar la contribución antropogénica a la contaminación del área en estudio a través de desechos industriales y domésticos, presencia de un área portuaria y caudal de río.

Según (Al-Abdali, et al., 1996) recolectaron muestras de sedimentos marinos que contenía metales traza de 71 núcleos específicos en 1992 del fondo del Golfo Arábigo se utilizaron técnicas de fluorescencia de rayos X para determinar la distribución regional de concentración y niveles de contaminación de estos metales traza en la región dentro de un estudio de zonficacion. La contaminación crónica se registró en siete localidades: zona noroeste (Fe), nororiental (Fe, V y Ni), centro-norte (V y Ni), zona central (Fe, Pb, V y Ni), el centro-sur (Cu), el este (Cu) y el sureste (Fe, V y Ni). La contaminación se identificó solo en tres lugares: el área centro-norte (V), el área central (Pb, V y Ni) y el área sureste (Fe, V y Ni). Diversos aportes naturales y antropogénicos pueden haber proporcionado las fuentes de esta contaminación.

Con la excepción de la contaminación de Fe en el área noroeste debido al transporte fluvial, todas las concentraciones crónicas y actuales de metales traza se encuentran dentro de los niveles de fondo naturales permisibles en las áreas costa afuera del oeste, incluidas las dos áreas que se cree que están contaminadas por el petróleo de Kuwait. la marea negra, apoyando así la idea de que la lluvia radiactiva en el aire de los incendios de petróleo se depositó en un área costera limitada entre

Kuwait y Bahrein, y verificando que la mancha de petróleo tuvo un efecto mínimo por metales traza en su grado de contaminación en el Golfo Arábigo.

Según (Harikrishnan, et al., 2017) también tuvieron como objetivo determinar diferentes concentraciones de los metales pesados en sedimentos de Periyakalapet en la costa de Parangipettai y este de Tamil Nadu, por fluorescencia de rayos X y de dispersión de energía (EDXRF). Los niveles de concentración promedio de metales pesados en las muestras de sedimento se encontraron en el orden de Al > Fe > Ca > Ti > K > Mg > Mn > Ba > V > Cr > Zn > La > Ni > Pb > Co > Cd > Cu. Las concentraciones promedio de metales pesados estaban por debajo del promedio mundial de la corteza. El grado de contaminación por metales pesados se evaluó mediante índices de contaminación. Los resultados de los índices de contaminación revelaron que el titanio (Ti) y el cadmio (Cd) estaban significativamente enriquecidos en los sedimentos. Se hizo una correlación de Pearson entre los diferentes niveles de concentración de metales pesados para conocer la relación existente entre ellas. Se empleó una técnica estadística multivariante para identificar el metal pesado

Según (Díaz Rizo, et al., 2014) lograron determinar concentraciones de cromo, niquel, plomo, cobre y zinc en muestras de sedimentos superficiales en la Bahía de Nuevitas (Cuba) correspondientes a 6 áreas de estudio por fluorescencia de rayos X. El contenido en cromo en los sedimentos presenta una fuerte variación entre las estaciones estudiadas (89-513 mg/kg), en contraste con los demás elementos estudiados. Se logró comparar con los cocientes medios y la guía de Sediment Quality Guidelines donde se demuestra que el 100% de los sedimentos presentan cierta toxicidad ocasional con efectos adversos para la salud humana.

Según (Salazar & Alfaro, 2004) utilizaron instrumental analítico de fluorescencia por rayos X de energía dispersiva y se evaluaron simultáneamente metales como; Ti, Cr, Mn, Ge, Ni, Ca, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr, K y Br en sedimentos marinos de las zonas intermareales de Costa Rica. Recolectando muestras entre junio de 1999 y diciembre de 2001, en playas del pacifico y caribe de Costa Rica. El calcio y el hierro presentaron las mayores abundancias y son indicadores del origen natural de los sedimentos. El calcio está asociado con procesos biogénicos como arrecifes de coral cerca de los sitios de muestreo y el hierro indica un origen terrígeno. La gran presencia de calcio en las zonas de estudio fue un indicativo de las abundantes estructuras de arrecifes cerca de estas playas. Las mayores concentraciones de hierro se encuentran en las playas sur y central del pacifico lo que demuestra que es un aporte de la litosfera. Finalmente, los análisis no arrojaron evidencia de elementos asociados a la influencia antropogénica y solo la parte del norte que es playa Puerto Viejo mostro altas concentraciones de titanio, zinc y plomo asociadas a posibles fuentes hidrotermales.

2.1.2 Nacionales

Según (Correa et al., 2020) nos menciona que los metales pesados son transportados a nivel de superficie de suelo, organismos, agua y atmosfera, llegando a ser parte del ciclo biogeoquímico, producto de la interrelación de procesos complejos que se dan en la naturaleza, produciendo el deterioro y problemas ambientales, socioeconómicos y políticos en la población. La contaminación por metales pesados en las cuencas hidrográficas es de alto riesgo y nocivos por no ser biodegradables y ser acumulativos en el tiempo, se trabajó en un área cercana a la producción agrícola y ganadera. Donde el estudio utilizo la fluorescencia de rayos X para sus respectivos análisis, obteniendo muestras de sedimentos de la microcuenca del río Huancaray en

temporadas de aguas bajas y de precipitaciones, donde lograron detectar las concentraciones de metales pesados como; Cu, Ga, Zn, Fe, Mn, Co, Ti, V, Cr, Ni, As, Ba, Br, Rb, Sr, Y, Zr y Nb, quienes superan los estándares de referencia, no existiendo diferencia significativa para periodos lluviosos y de aguas bajas, en la microcuenca del río Huancaray las aguas se encuentran parcialmente contaminadas por la parte alta, mientras que la zona baja se encuentra totalmente contaminada por presencia de metales pesados.

Según (Vallejos, 2010) menciona que algunos metales pesados se incorporan en los ecosistemas acuáticos mediante aportes atmosféricos y por aguas residuales e industriales. Es por eso que realizo un estudio en cuatro puntos de la bahía de Talara en el litoral sur, la cual tiene un gran aporte antropogénica, su objetivo del estudio fue analizar aceites y grasas por método de partición infrarrojo, y metales pesados por espectrometría con emisión atómica. Teniendo como resultado que los metales pesados: plomo, cromo y bario mostraron niveles bajos de concentración. Las concentraciones por mercurio sobrepasan los ECAS, y las concentraciones de cadmio se encuentran en el valor umbral del estándar de calidad, aceites y grasas no superan los estándares de calidad de agua.

Según (Miramira & Jacay, 2016) identificaron contaminantes como metales y mineralogia que proceden de la actividad antropogénica, su zona de estudio fue la laguna Yantac-Junin en su ribera de donde tomaron muestras de sedimentos y realizaron a estos difractogramas de rayos X (DRX), en la Universidad Mayor de San Marcos en su laboratorio de rayos X los que se realizaron en los laboratorios de rayos X de la UNMSM, donde se demostró la presencia de carbonato de calcio, oxido de silicio, montmorillonita, calcita, dolomita y cuarzo, la presencia de metales traza lo

realizaron en el Instituto peruano de energía nuclear los cuales fueron; silicio, potasio, calcio, aluminio y fierro en gran porcentaje.

Según (Girón & Solís, 2006) realizaron un estudio de los principales minerales en sedimentos marinos de la plataforma continental entre Ancón y Pisco donde vieron la distribución y relación con áreas de aporte, con respecto a la arcilla en la columna sedimentaria. En el 2005 INGEMET realiza estudios de la plataforma continental del Perú en su estructura y evolución en los años de 1977 y 1980 en 50 muestras de sedimentos superficiales mediante la técnica de Difractométrica de rayos X del INGEMET. Teniendo como resultados los siguientes 6 minerales; muscovita y cuarzo los que se varían hacia la costa oeste, decreciendo la albita, riebeckita, clorita y augita, los que están relacionados a los principales ríos de la zona de estudio quienes contribuyen.

2.1.3 Locales

Según (Sánchez et al., 1998) hicieron un estudio del medio marino sobre sus características y fuentes de contaminación en la bahía de llo, costa de lte a rio Sama que es causada por la minería principal actividad desarrollada en esta zona de estudio. Teniendo como resultados la presencia de metales traza como cobre y plomo en muestras de sedimentos marinos, con 1280.66 ppm de Cobre a la planta de Fundición de Southtren en el lado norte y se tiene metales traza de Cobre, Cadmio y Plomo en recursos hidrobiológicos de la zona.

Según (Carrera, 2018) desarrollaron una evaluación sobre el vertimiento de líquido residual y concentración biológica por parte de la empresa de trabajos marítimos en el ecosistema marino de la bahía de Cata Cata, llo. Donde las aguas residuales de origen minero o de plantas pesqueras influyen directamente en la

contaminación de los ecosistemas acuáticos marinos, para este caso se trabajó con muestreo de aguas superficiales en esta zona de estudio en el año 2015. Teniendo como resultados la presencia de aceites y grasas en una concentración de 25 mg/L, con sólidos totales en suspensión 150 ppm y demanda bioquímica de oxigeno (DBO₅) 75 ppm en el primer punto y los cuales sobrepasan los límites máximos permisibles. Se tuvo concentraciones de aceites y grasas entre 3.5, 7.5 y 5 mg/L, la demanda bioquímica de oxigeno (DBO₅) entre 10.5 y 13.5 ppm y Solidos Totales en Suspensión entre 35.5 y 45 ppm en el segundo punto y los cuales también sobrepasan los límites permisibles de calidad.

Según (Gonzales et al., 2022) determinaron la concentración de metales pesados y aceites y grasas en agua de mar del puerto de llo los cuales son muy peligrosos para los recursos hidrobiológicos y los seres humanos. La concentración de Pb, Cu, As y aceites y grasas en el ecosistema marino de cuatro playas ubicadas en el puerto de llo, Perú, tienen una marcada variación por la presencia industrial y turística en las zonas de estudio. Durante un periodo de 9 meses en tres épocas diferentes y en baja y alta productividad biológica. Existe una marcada variación durante los periodos de muestreo y estabilidad estacional, el muestreo se realizó de acuerdo al Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos (Resolución de Jefatura 010-2016-ANA), los análisis por Espectrofotometría Absorción Atómica (AAS). Según la metodología por método AAS y AWWA. La concentración de plomo y aceites y grasas supera los límites establecidos en cada una de las estaciones y muy marcada en la temporada de primavera de 0,74 mg/L para el plomo y para los aceites y grasas también supera los 108,5 mg/L. Para el cobre

en verano existe la proximidad a lo establecido en la normativa ambiental con 0,048 mg/L y el arsénico es el más cercano a 0,0042 mg/L en verano.

2.2 Bases Teóricas

2.2.1 Contaminación de ecosistemas acuáticos

Contaminación del hábitat acuático, para el caso de ecosistemas marino costeros hacen peligrar la vida de las comunidades enteras, esto debido a la adición de sustancias que alteren la composición natural de estos, la constante adición de estos compuestos al medio natural causa rezagos que podrían ser suficientes como para generar efectos dañinos permanentes.

Históricamente el medio donde se depositan los residuos por actividad antrópica fueron los sistemas acuáticos como: ríos, lagos y mares. A lo largo de la historia los procesos industriales o artesanales fueron cambiando, por lo tanto, los insumos utilizados en estos también lo hicieron, los productos químicos son los que generan mayor impacto ya que son más nocivos los cuales destruyen la vida de la flora y fauna del ecosistema acuático. (EPA, 2021)

Entre los contaminantes más frecuentes en los litorales están los hidrocarburos, material orgánico generado por el desembarcadero pesquero artesanal, desperdicios industriales, productos químicos de hogar, efluentes sanitarios, entre otros. Los de mayor impacto negativo son los desechos derivados del petróleo los cuales tienen influencia directa sobre la flora y fauna acuática donde se entiende que los peces, crustáceos, algas, entre otros son afectados indirectamente. Las concentraciones de metales pesados en el ecosistema acuático marino están ligado a las descargas de efluentes domésticos, fugas en fosas sépticas, drenajes de minas, entre otros, los

cuales contienen minerales disueltos que serán absorbidas o sedimentadas en un lapso de tiempo. (IAEA, 2021)

2.2.1.1 Clasificación de la contaminación.

a) Contaminación a Causas Naturales:

Son todas aquellas que se ocasionan por fenómenos geoquímicos, erosión de las rocas y donde la mano del hombre no interviene.

b) Contaminación por causas Antrópicas:

Son actividades donde el hombre encuentra involucrado y por ende causan efectos nocivos a la humanidad, organismos y ecosistemas en general. Efectos como enfermedades infecciosas o crónicas hacia los humanos son variantes de los efectos de la contaminación antrópica, así mismo la flora y fauna es afectada, dando como resultado alteraciones en los ecosistemas. Otras variantes como malos olores y la apariencia desagradable son consideradas también efectos del daño antrópico. (ESDA, 2013)

2.2.1.2 Tipos de contaminantes.

- Físicos:

Interfieren en su aspecto natural del agua cuando se encuentran partículas suspendidas en la superficie o por otro lado se sedimentan afectando la flora y fauna. También se presentan como líquidos insolubles, materiales solidos que pueden ser de origen natural o

sintéticos que llegan al ecosistema por actividades humanas. (Intecoastur, 2019)

Químicos

Se originan a través de la disolución de compuestos orgánicos o inorgánicos que son generados por efluentes de origen doméstico, minero, industrial y agrícola, pueden también generarse a través de la erosión de suelos. Entre los principales contaminantes están los desechos ácidos, alcalino y gases que se disuelven en el agua como el nitrógeno, amoniaco, cloro o sulfuro de hidrogeno. Los suelos contaminados que están interactuando con las lluvias suelen trasporta metales traza como; mercurio, plomo, molibdeno y cadmio, también por la lluvia acida se generan los nitratos. (Intecoastur, 2019)

Orgánicos:

Tienen un impacto en los niveles de concentraciones de oxígeno disuelto en los medios acuáticos ya que los consumen. Estos compuestos que provienen de los desechos humanos, animales o la erosión de los suelos, los cuales los genera procesos de alimento, o procesos industriales como aceites, grasas, breas, pinturas, etc. de origen natural. (Ñaña & Villanueva, 2021)

Biológicos:

Contaminantes donde se encuentran muy en especial microorganismos, los hongos, bacterias y virus. Algunas de ellas pueden consumir la materia orgánica presente en el sistema

acuático. Se reconoce que los procesos de inhibición de estos contaminantes son de alto costo. (Intecoastur, 2019)

2.2.2 Sedimentos Marinos

Los sedimentos se ubican en la superficie del fondo de un cuerpo de agua, estos pueden estar compuestos por; arcilla, limo, arena, grava, materia orgánica en descomposición y cascaras de conchas. Estos sedimentos que tienen influencia antropogénica son un riesgo toxicológico para el medio ambiente y salud humana, lo que limitan los diferentes usos de las masas de agua. A menudo son un factor que contribuye a las advertencias sobre el consumo de recursos hidrobiológicos. Se refiere a compuestos depositados en el fondo de sistemas acuáticos, debido a procesos naturales o antropogénicos que terminar en el mar decantando en el fondo marino. (Valdés, 2014).

Los sedimentos marinos son fundamentales para el funcionamiento del ecosistema acuático marino, esto se debe a que la fauna bentónica se alimenta de organismos que se encuentran escondidas en la materia sedimentada, también sirve como fuente de información histórica para determinar los orígenes, estos sedimentos poseen estructuras y tamaños diferentes, y se suelen clasificar por el tamaño de su partícula (Balasubramanian, 2017).

2.2.3 Metales Pesados

Son componentes naturales del suelo de nuestro planeta, estos metales no pueden ser destruidos. Se encuentran químicamente conocidos como metales de alta densidad y tóxicos, algunos de ellos como; arsénico (As), plomo (Pb), manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr), mercurio (Hg) y talio (Tl). Algunos metales

como el zinc, cobre y selenio son esenciales para el funcionamiento de nuestro cuerpo (metabolismo), sin embargo, en concentraciones elevadas pueden causar envenenamiento. (FAO, 2002)

Estudios demuestran que los metales pesados son un riesgo para la vida porque estos se bioacumulan en el tiempo logrando un incremento significativo en su concentración. Estos metales pueden incorporase en la dieta del humano o animal por medio de efluentes industriales o sanitarios, trasportados por ríos hacia las costas, agroindustria, etc. (Cahuana & Aduvire, 2019)

2.2.4 Marco Legal Nacional

Con el fin de disminuir y detener las continuas negligencias medioambientales se crearon las normas legales que el gobierno peruano promueve para prevenir, controlar o evitar el daño de este. Las normas que destacan son las siguientes:

Constitución política del Perú (1993).

Carta magna de nuestro país constituye, el cual constituye el ordenamiento jurídico, norma legal con gran jerarquía e importancia en nuestro país. Donde se contemplan derechos fundamentales de la población peruana, como son; el derecho de gozar y tener un ambiente en equilibrio y el desarrollo respectivo a una vida adecuada.

Ley general del ambiente, Ley N° 28611

Refiere que todo ser humano tiene derecho a una vida en equilibrio en un saludable y adecuado ambiente para su desarrollo, contribuye a una efectiva gestión y protección ambiental, conservando la biodiversidad y el respectivo aprovechamiento de recursos naturales en forma sostenible, siendo una

normativa que relaciona los aspectos concernientes al medio ambiente en Perú. Quien garantiza un hábitat saludable, equilibrado y adecuado para el desarrollo de la vida. También nos proporciona nuestros deberes para de contribuir a la efectiva gestión y protección del medio ambiente.

Ley general de aguas - Decreto Ley N° 17752

Donde se establecen que todo tipo de agua sin importar el estado en el que se encuentre, así como la ubicación de esta pertenecen al estado (Gobierno Peruano, 1993).

Código del medio ambiente y recursos naturales – Decreto Legislativo Nº 613

Destaca que todo ser humano tiene derecho a un ambiente ecológico en equilibrio y está sujeto a la preservar el paisaje y la naturaleza (Gobierno Peruano, 1990).

Ley para el crecimiento de la inversión privada - Decreto Legislativo N° 757

Ley que promueve a las empresas privadas a generar actividades que mejoren y/o protejan el medio ambiente (Gobierno del Perú, 1991).

- Ley general de pesca N° 25977, Articulo 76

Donde establece que está totalmente prohibido introducir o abandonar materiales tóxicos, sustancias contaminantes que causen daños a las poblaciones costeras.

Estándares nacionales de calidad ambiental para el agua – Decreto Supremo N° 004-2017 MINAM

Creado con la finalidad de establecer parámetros físicos, químicos o biológicos y niveles de concentración, que no presenten riesgo para los ecosistemas acuáticos. Respetar estos estándares son de carácter obligatorio para el diseño de normas legales y las públicas.

2.2.5 Marco Legal Internacional

- EPA-823-B93-001, United States Environmental Protection Agency

El objetivo de la guía es asistir a las instituciones locales e internacionales reguladoras para que se logre un mejor manejo de decisiones sobre procesos que puedan contaminar los sedimentos en zonas de congestión. Ver anexo 2. (Rodriguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Hashke, 2014)

- Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protections of Aquatic Life

Guía que permite reconocer los estándares establecidos por esta institución los que fueron desarrolladas para mejorar el desenvolvimiento de los ecosistemas acuáticos y promover su salud. (Port of London, 2022)

2.2.6 Técnicas Analíticas

2.2.6.1 Difracción de Rayos X

Es una técnica para analizar la estructura atómica o molecular de los materiales, quien determina la mineralogía de una muestra (fase de identificación). No es destructivo y funciona con mayor eficacia con materiales que son total o parcialmente cristalinos. La técnica a menudo se conoce como difracción de rayos X en polvo porque el material que se analiza generalmente se muele finamente uniforme. La difracción es cuando la luz se desvía ligeramente cuando pasa por el borde de un objeto o encuentra un obstáculo o una abertura. El grado en que ocurre depende del tamaño relativo de una

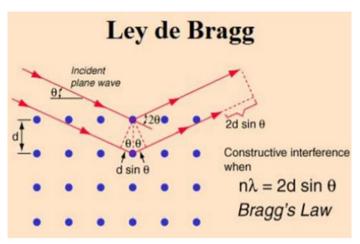
longitud de onda en comparación con las dimensiones del obstáculo o la apertura que encuentra. Ver anexo 3.

Dentro del espectro de la radiación electromagnética se hallan los rayos X mediante longitudes de onda medibles en nanómetros. La dispersión monocromática de los rayos X sobre una sustancia con una estructura en esta escala, provoca interferencias. Dando como resultado intensidades más altas y más bajas como un patrón debido a interferencias constructivas y destructivas según la ley de Bragg. Con las sustancias cristalinas, el patrón crea virutas tridimensionales de difracción en respuesta a las longitudes de onda de los rayos X, como el espaciado de los planos en una red cristalina. Este proceso es conocido como interferencia constructiva y se utiliza como técnica para estudiar estructuras cristalinas y espaciamiento atómico.

Todos los métodos de difracción comienzan con la emisión de rayos X desde un tubo catódico o un objetivo giratorio, que luego se enfoca en una muestra. Al recolectar los rayos X difractados, puede analizar la estructura de la muestra. Esto es posible porque cada mineral tiene su conjunto único de espacios d. Los espacios D son las distancias entre planos de átomos, que causan picos de difracción. Hay patrones de referencia estándar de espacios d, que actúan como una comparación cuando se usa DRX para identificar la estructura de una sustancia de muestra. La forma en que los rayos X estructuralmente revelan a los cristales basado en la ley de Bragg.

 $n\lambda = 2dsen\Theta$

Figura 3
Ley de Bragg



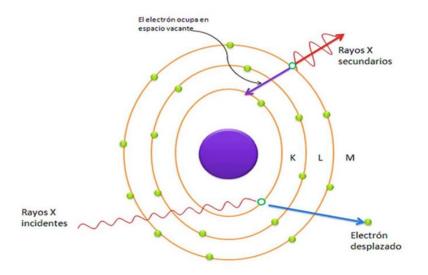
La difracción solo ocurrirá si la forma en que interactúan los rayos X y la sustancia cumple las condiciones de la ley de Bragg. Esto requiere que; el ángulo de dispersión es igual al ángulo de incidencia, y las longitudes de onda tienen un numero entero y el que es igual a la diferencia de longitud de camino. Lo que permite una condición de máxima intensidad, que luego permite un cálculo sobre los detalles de la estructura cristalina en cuestión. (Rodriguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Hashke, 2014)

2.2.6.2 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X, es una técnica para analizar los diferentes elementos de una amplia gama de materiales. Incluyen metales, plásticos y minerales. Esta técnica analítica, y los rayos X dan diferentes lecturas según los elementos que existen en el material que se analiza. Este análisis es espectroscópico, mide la interacción entre la materia o el material y el espectro electromagnético está formado por las diferentes longitudes de onda de la luz visible, las ondas de radio y los rayos X. Ver anexo 3.

La radiación electromagnética es la energía que toma estas diversas formas y ocurre cuando los átomos absorben energía, lo que cambia el comportamiento de sus electrones. Todo está hecho de átomos, por lo tanto, todos los materiales deben emitir radiación electromagnética lo que proporciona un medio para analizar lo que hay en ellos. FRX puede proporcionar un análisis cuantitativo y cualitativo de elementos, en concentraciones que van desde partes por millón (ppm) hasta cantidades más altas. Este análisis puede trabajar con sólidos, líquidos y polvos. (Rodriguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Hashke, 2014)

Figura 4
Fluorescencia de Rayos X



Dentro el espectro electromagnético se hallan los rayos X, con longitudes de onda entre 0.01 y 10 nm (nanómetros). El ingeniero y físico alemán Wilhelm Röntgen informó que los rayos X podían penetrar la materia, esto llevó a su uso médico generalizado. Sin embargo, durante la interacción entre los rayos X y la materia, se absorbe parte de los rayos X. La absorción provoca la fluorescencia,

la radiación que produce la materia y esto se convierte en la base para el proceso FRX; el haz de rayos X afecta a los electrones que rodean un átomo en el material de muestra, esto provoca un estado inestable de alta energía.

En el proceso de recuperar su estabilidad, el átomo desplaza electrones de alta energía, que liberan el exceso de energía como resultado. Esta energía se emite en forma de fluorescencia y todo este proceso ocurre en fracciones de segundo. La medida de la energía del electrón que se desplaza y luego se reemplaza es diferente dependiendo de cada elemento específico, los rayos X fluorescentes emitidos son como una firma de identificación. (Rodriguez Gallego, 1982; Olsen, 1986; Hashke, 2014)

2.2.7 Definición de Conceptos

- Agua de mar:

Agua marina es de fundamental importancia para todas las plantas y animales que dependen del Mar. Afecta a la población de fitoplancton presente en la superficie del agua, siendo importante porque el fitoplancton absorbe y bloquea naturalmente grandes cantidades de carbono libre y libera oxígeno al medio ambiente. La calidad del agua marina se ve reflejado en la concentración de sales disueltas en una proporción aproximada de 3.5%, la cual influye en la capacidad de los peces y los mamíferos marinos para crecer y reproducirse. (EPA, 2021).

- Hábitat:

Es el lugar donde vive, crece y se reproduce una población de plantas o animales. Un hábitat puede ser pequeño o grande y es un componente de un ecosistema. Esto

incluye los atributos tanto físicos, biológicos y químicos que afectan o sostienen a los organismos dentro de un ecosistema. (EPA, 2021).

- Genotóxico:

Sustancias que pueden dañar el ADN ya que pueden unirse directamente con este o afectar lo indirectamente mediante enzimas. No son consideradas cancerígenas, sin embargo, la mayoría de las cancerígenas son genotóxicos (Londoño,L.; Londoño,T.; P., & Muñoz, F., 2016).

- Metales Pesados:

Son elementos químicos de densidad alta que se caracterizan por ser tóxicos para el ser humano y otros organismos. Están presentes en los seres vivos y en la corteza terrestre y otros son de importancia para los seres vivos, por tanto, pueden ser tóxicos a cierta concentración, denominándose "metales pesados". Se denominan metales pesados a todos quienes tienen una densidad mayor o igual de 4 g/cm³ y masa atómica superior a 20. Aquellos metales trazas como; Cobre, Cromo, Magnesio, Cadmio, Níquel, Plomo y Zinc, y los metaloides como; Arsénico y el Selenio sean biológicamente esenciales o no, se consideran altamente tóxicos. (Londoño,L.; Londoño,T.; P., & Muñoz, F., 2016).

- ANA:

Es la Autoridad Nacional del Agua, quien ejerce la jurisdicción técnica, normativa y establece el procedimiento para una gestión integrada, sostenible y multisectorial de Recursos Hídricos. Órgano especializado que fue creado por Decreto Legislativo N° 997 y asimilado al Ministerio de Agricultura y Riego. (ANA, 2001).

- ECAs:

Los Estándares de Calidad Ambiental sirven de control e indicador para garantizar la calidad de los recursos hídricos en cuerpos receptores y en la gestión ambiental (R. Pilar, 2017). (EPA, 2021).

- EPA:

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) o en inglés "Environmental Protection Agency" es el organismo de protección hacia las personas y al medio ambiente por posibles riesgos significativos en la salud, patrocina y desarrolla investigaciones, establece y hace cumplir los reglamentos ambientales. (EPA, 2021).

- Antrópico:

Daño producido por la actividad humana (EPA, 2021).

- Efluentes:

Efluente que procede de una planta industrial (RAE, 2021).

2.3 Análisis Comparativo de las Bases Teóricas

Con respecto a la variable: Determinar la calidad de sedimentos marinos mediante las variaciones de concentración de metales pesados en el puerto de llo, Perú. Con la técnica que se propone mediante Fluorescencia de Rayos X y Difracción, se cita autores que respaldan la técnica y método que fueron utilizados en diferentes países y escenario semejantes al planteado para el presente estudio, donde se logra identificar por otra vía más rápida la contaminación de los ecosistemas acuáticos, como se presenta a continuación:

- La metodología presentada por (Tranchina L., et al. 2008) indica: Que los muestreos de sedimentos aplicados según guía de la EPA son idóneos para evaluar la los niveles y la distribución espacial de estos elementos traza o pesados. La técnica de comparación de proporciones junto con la agrupación jerárquica, el árbol de expansión mínimo y el comparativo de los principales componentes que utilizo en el análisis de datos estadísticos, permite describir mejor la distribución espacial de los niveles de metal. Lográndose evaluar la contribución antropogénica por contaminación en área de estudio a través de desechos industriales y domésticos, por presencia portuaria y caudal de río.
- La técnica utilizada por (Diaz Rizo, O. et al. 2014) manifiesta: En el análisis de sedimentos por fluorescencia de rayos X se identificó metales pesados, como son; el cromo, níquel, cobre, zinc y plomo en la Bahía de Nuevitas (Cuba) demostraron una fuerte variación entre las estaciones estudiadas (89-513 mg/kg), en contraste con los demás elementos estudiados. Aplicando la técnica del grado de contaminación modificado (mCd) clasifica como moderada su contaminación presente en Bahía de Nuevitas y en comparación con Sediment Quality Guidelines y cocientes de toxicidad promedio muestran que el 100% de sedimentos presentan ocasionalmente efectos adversos para la salud.
- La metodología y técnica utilizada por (Salazar M., et al., 2004) indican: La buena toma de muestras y correctos análisis de sedimentos marinos utilizando correctamente el protocolo de muestreo y la técnica de Fluorescencia de rayos X lograron identificar; Ti, Cr, Mn, Ge, Ni, Ca, Cu, Zn, Br, Rb, K, Sr y Pb en sedimentos marinos de zonas intermareales de Costa Rica, específicamente, en playas del Caribe y Pacífico de Costa Rica. Donde el calcio y el hierro

presentaron las mayores abundancias y son indicadores del origen natural de los sedimentos. El calcio está asociado con procesos biogénicos como arrecifes de coral cerca de los sitios de muestreo y el hierro indica un origen terrígeno. En general, las playas de las regiones Caribe y Pacífico Norte mostraron alta concentración en calcio. Esto es indicativo de las abundantes estructuras de arrecifes cerca de estas playas. Las playas del Pacífico Central y Sur muestran altas concentraciones de hierro, lo que indica un importante aporte de litosfera cercanas a los sitios de muestreo. Solo en la playa norte de Puerto Viejo mostró concentraciones altas de; zinc, plomo, y titanio, quizás asociadas con fuentes hidrotermales.

• La metodología, técnica y sugerencia por parte de (Correa Cuba, O., et al. 2020) indican: Que lograron determinar presencia de metales pesados en sedimentos del rio Huancaray por fluorescencia de rayos X en épocas de estiaje y lluvia. Ayuda a comprender los complejos procesos que ocurren en la naturaleza y como estos metales se interrelacionan con el ecosistema acuático, llegando a generar problemas ambientales y sociales en las poblaciones. El estudio utilizo la técnica de análisis por fluorescencia de rayos X y logrando cuantificar e identificar concentraciones de los siguientes metales; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Ba, los niveles de concentración superan todos los valores estándar de referencia y existiendo diferencia significativa para épocas de lluvia y de agua baja, teniendo así el agua de la microcuenca parcialmente contaminado en la parte alta y totalmente contaminado en la parte baja con presencia de metales pesados. Esta contaminación se atribuye a fuentes antropogénicas y naturales.

Las sugerencias y criterios por (Miramira, B., et al. ,2016). Nos habla que en los sedimentos de la laguna Yantac, Junín se realizó la mineralógica y presencia de algunos elementos, donde utilizaron la fluorescencia de rayos X y Difracción, también nos menciona que en nuestro país aún no se utilizan estas metodologías y técnicas en sedimentos marinos que es una fuente primordial para estudios de ecosistemas acuáticos. Lograron identificar contaminantes como metales pesados por actividad antropogénica, de la laguna Yantac-Junín se extrajeron muestras de sedimentos. En sus resultados muestran presencia de carbonatos, cuarzo, calcita, oxido de silicio, montmorillonita y dolomita en sedimentos no contaminados y en otros se tiene algunos metales pesados; Ca, Fe, Al, Si y K en porcentaje moyoritario.

2.4 Análisis Crítico de las Bases Teóricas

Al analizar la bibliografía correspondiente a nuestro trabajo y descrita en la presente investigación se trata de contribuir y mejorar la gestión ambiental de nuestros recursos acuáticos mediante el seguimiento de muestreo y análisis sobre la calidad de los sedimentos con la finalidad de controlar la contaminación acuática y aplicar la normativa ambiental nacional e internacional. Adicionalmente se realizó un análisis bibliográfico correspondiente a temas similares donde los autores también mencionan las variables principales que están relacionados con el presente trabajo de investigación:

 Aplicar protocolo para muestrear sedimentos marinos en ecosistemas marino costeros según Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos -USEPA.

- Determinar niveles de concentración por metales pesados en cada una de las muestras de sedimentos marinos en los puntos de estudio por la técnica instrumental de fluorescencia por rayos X y compuestos mineralógicos por Difracción.
- Comparar niveles de concentración de los metales pesados obtenidos por análisis versus estándares de calidad de USEPA en sedimentos marinos.

El análisis crítico de las bases teóricas y la normativa ambiental en nuestro país presentan algunos vacíos que podemos mejorar con este trabajo de investigación, demostrando que en nuestro país podemos hacer seguimiento de calidad de ecosistemas acuáticos marinos mediante sedimentos marinos con métodos y técnicas que se aplican en otros países y como también lo viene realizando la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos - USEPA. Para poder controlar y prevenir la contaminación acuática.

Por tanto, con la conceptualización de variables, bases teóricas de las variables; expuesto por los autores respaldan lo planteado en este proyecto de investigación desde el punto de vista metodológico, técnica, medición, normativa ambiental, análisis y muestreo en campo y laboratorio, se considera también la información existente en el Ministerio del Ambiente sobre recursos hídricos presentes en los estándares para calidad de agua y Autoridad Nacional del Agua – ANA, para el presente caso contribuir con una nueva forma de medir la calidad del ecosistema acuático por sedimentos marinos por análisis de Fluorescencia de rayos X y Difracción.

CAPITULO III: MARCO REFERENCIAL

3.1. Reseña histórica

La provincia de Ilo se ubica en la zona sur del Perú, en la costa y al oeste del departamento de Moquegua a la distancia de 1,250 Km de la capital Lima se ubica entre las coordenadas de: Latitud sur 17° 14′ 48″ y 70° 54′ 50″ y Longitud oeste 71° 29′ 15″. Los límites están establecidos en el artículo 3° del Decreto Ley N° 18298 donde se establece la creación de la provincia de Ilo. (MPI, 2019).

Según dicho Decreto Ley son:

- Por Norte: Se encuentra limitando con Moquegua y Arequipa, partiendo del Océano Pacífico, hasta el cerro el Abra.
- Por Este: Que inicia desde el cerro el Abra pasando por el cerro El Morro,
 Cerrillos Negros, Cerros del Infiernillo, Cerros de Osmore y Estación Hospicio,
 como una gran línea que logra su encuentro con Quebrada Honda y Quebrada
 Seca.
- Por Sur: Está limitando con Moquegua y Tacna, inicia de Quebrada Honda y
 Ilega a Punta Icuy por el Océano Pacífico.
- Por Oeste: Limita ampliamente con Océano Pacífico.



Figura 5

Nota. El mapa de la provincia de llo según (MPI, 2019) para la identificación del lugar de trabajo de la investigación.

3.1.1 Localización del Puerto de llo

AREQUIPA

Leyenda

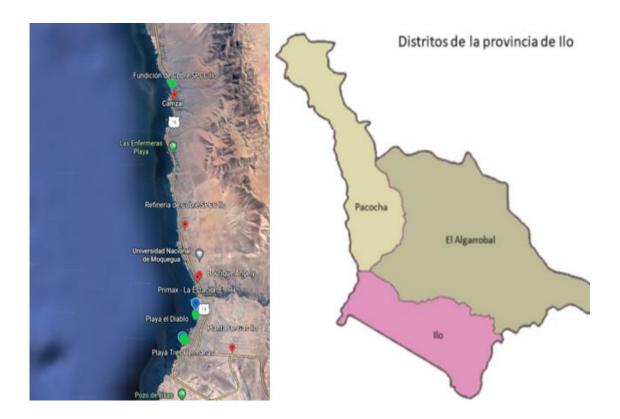
Cap.Distritos imite Distrital

Zona Urbana

La ciudad de llo se sitúa al suroeste del Perú, Región de Moquegua, al sur de la desembocadura del río Osmore y al norte de la reserva nacional Punta Coles del Océano Pacífico. Se ubica a 140 km de la ciudad de Moquegua y tiene una población de 74 649 habitantes correspondiente al XII Censo de Población, VII de Vivienda y III de Comunidades Indígenas 2017, (MPI, 2019).

Figura 6

Figura 1. Mapa de localización del puerto de llo dentro de la Provincia de llo



Nota. El mapa de los tres distritos que conforma la provincia de llo según (MPI, 2019) para la identificación del área de trabajo por la línea costera de Pacocha e llo.

3.2. Filosofía del Sector Ambiental

Misión: Asegurar la conservación y uso de recursos naturales y un ambiente de calidad uso sostenible de recursos naturales y un ambiental de calidad en beneficio de los ciudadanos y su entorno, mediante una descentralizada, normativa efectiva y articulación con organizaciones públicas y privadas y sociedad peruana, en busca del desarrollo verde y la gobernanza ambiental. (MINAM, 2017)

Visión: Ser un país responsable y sostenible que aproveche sus recursos naturales, sin dejar de preocuparse por la conservación del ambiente, acordando el

desarrollo económico con la sostenibilidad ambiental para beneficio de sus habitatantes. (MINAM, 2017)

El Ministerio del Ambiente mediante el D.S. 002-2017-MINAM, tiene las siguientes funciones:

- a. Planificar, formular, coordinar, dirigir, ejecutar, supervisar y evaluar en todos
 los niveles de gobierno la Política Nacional del Ambiente.
- b. Hacer cumplir las normas ambientales mediante fiscalización, supervisión, control y evaluación, también la potestad de sancionar con respecto a su competencia y dirigir el control y fiscalización ambiental y su respectivo régimen de incentivos que se establece en Ley General del Ambiente (Ley Nº 28611).
- c. Coordinar con gobiernos regionales y locales y diferentes sectores para implementar la Política Nacional Ambiental.
- d. Brindar el apoyo técnico en la descentralización para un adecuado cumplimiento de sus funciones por parte de los gobiernos regionales y locales.

3.3. Presentación de los Actores

3.3.1 Población

Los distritos de Pacocha, Algarrobal e Ilo conforman la provincia de Ilo. Según censo de 2017 tiene una población de 74,649 habitantes. Distritos urbanos de Ilo y Pacocha conforman una población del 99.5% de la población integrada de la provincia más conocido como el puerto de Ilo. El distrito de Algarrobal es rural con una pequeña área urbana y una menor población dispersa. Se localiza a 15 km. de la ciudad de Ilo, conexión mediante carretera asfaltada. El valle del Algarrobal cuenta solo con unidades familiares dispersas con un pequeño margen del 0.5% de población (con

165 habitantes en 1993), según lo establecido en Ley de Organización y Demarcación Territorial - Ley Nº 27795 (Decreto Supremo 019-2003- PCM del 24 de febrero del 2003).

3.3.2 Situación Productiva Industrial

En el puerto de llo con el PBI y el valor agregado bruto si los impuestos indirectos nos señalan que el mayor ingreso económico se genera a través de diferentes actividades económicas, siendo esta provincia el principal aportante del PBI per cápita en los últimos años en la región Moquegua. Por lo cual se puede cruzar información con las principales actividades económicas de la provincia las que en su mayoría generan empleo. (Gonzales, 2014)

3.3.2.1 Minería y Proceso Metalúrgico

La principal actividad económica en la provincial de Ilo es la minería quien aporta el 63% del PBI y el valor agregado bruto es de 43% en la región Moquegua, siendo quien menor aporta en el empleo local. Podemos verificar esto en la refinería y fundición de Southern Perú donde se tienen trabajadores de otras regiones con mayor calificación y especialista en la concentración y procesamiento del cobre para exportación de calidad a mercados del mundo. (Gonzales, 2014)

Southern Perú Copper Corporation (SPCC). Es la empresa minera que extrae cobre, molibdeno, zinc, plata y oro. Cuenta con áreas de explotación minera, fundición y refinación ubicadas en Perú, Chile y México, realizando actividades en dichos países. SPCC fue constituida en 1954 y es la empresa productora de cobre más importante del Perú y está dentro de las diez compañías mineras de cobre más grandes del mundo. Su complejo minero-

metalúrgico se constituye por los yacimientos mineros de Toquepala (1957) y Cuajone (1970) con sus instalaciones como; concentradoras, de Lixiviación, Extracción por Solventes y Electro-deposición, un área de Fundición, Refinería electrolítica y Muelle industrial (patio puerto en el puerto de Ilo). La Fundición y refinería respectivamente está localizada a los 17 Km de la ciudad de Ilo, región de Moquegua.

El proceso en mina consta de un minado convencional a tajo abierto y extrae minerales de cobre para un posterior procesamiento en sus instalaciones de Concentradora o de Lixiviación. La Concentradora luego de recepción del mineral de mina, pasa a recuperar el cobre mediante un tratamiento obteniendo un concentrado del 26.0% de cobre aproximadamente y tiene una capacidad de procesamiento de mineral en la planta de Cuajone de hasta 87,000 toneladas métricas por día y 120,000 toneladas métricas por día luego del arranque de la ampliación de Toquepala. Mediante la Lixiviación se busca recuperar el cobre de baja ley de los minerales con presencia de óxidos acumulados en los stocks de mina.

Las plantas de Cuajone y Toquepala envían los concentrados a la planta de fundición y refinación en llo para la producción de cobre en alta pureza con 99.999% para luego ser comercializado en el mercado mundial siendo embarcado por su muelle industrial (patio puerto en el puerto de llo) y también los concentrados de mineral. (Mora et al., 2014)

3.3.2.2 La Actividad Pesquera

Es la más dinámica del puerto de llo por la presencia de harineras de pescado, congelados, conserveras, etc. De gran impacto a nivel comercial, servicios, empleo y consumo local en periodos de gran producción pesquera. Aportando con un 5.2% al PBI de la provincia mediante la generación de empleos y a nivel de región Moquegua con 1.2% del PBI. Esta actividad está sujeta a la sobre explotación de la materia prima y cambios climáticos, por tanto, es afectada por la naturaleza y por la acción del hombre. (Gonzales, 2014)

3.3.2.3 Actividad Portuaria y Almacenes y Estiba

Estas actividades son importantes para la industria pesquera, metal metalúrgico, minería y petrolera quienes hacen uso de estos servicios portuarios para mercados internacionales y nacionales. La infraestructura de espigones, muelles y grúas de alta capacidad permite el acoderamiento de embarcaciones de alto tonelaje y por esta razón el muelle del puerto de llo se considera de carácter internacional. Los productos que son trasladados por esta vía son; harina de pescado, soya, trigo, minerales, placas de cobre. (Gonzales, 2014)

3.3.2.4 Sector Comercio y Servicios

Son actividades que aportan el 15.5% del PBI provincial, en actividades como los hoteles y restaurantes. Es el tercer sector económicamente más importante en la provincia, sin embargo, depende de los sectores primarios y secundarios, comprendidos por comercio de alimentos y bebida, almacenes, bodegas que se hallan en el área urbana del centro de la ciudad. La provincia de llo cuenta con dos generadoras de energía eléctrica (centrales termoeléctricas) al sur de

llo con capacidad de 261 MW generada por carbón y diésel y cuenta con un muelle de 70 000 TM, para el agua tiene desalinizadoras de agua potable e industrial. Otra al norte cerca de fundición SPCC que genera 135 MW con vapor y diésel. (Gonzales, 2014)

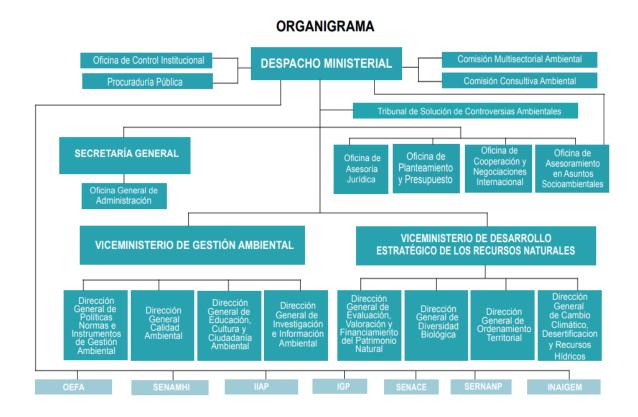
3.3.3 Ministerio del Ambiente

Organismo encargado de la preservación y uso adecuado de los recursos naturales, de la calidad ambiental y de valorizar la diversidad biológica en beneficio de la población y su entorno, mediante la descentralización y articulación con diferentes organizaciones públicas, privadas y población civil, buscando un crecimiento verde y gobernanza ambiental. El MINAM se encarga de evaluar la Política Nacional del Ambiente (PNA), planificar, formular, dirigir y ejecutar el Sistema Nacional de Gestión Ambiental (SNGA) en todos los organismos de gobierno y ejerciendo la rectoría del sector ambiental mediante el Sistema Nacional de Evaluación del Impacto Ambiental (SEIA). (MINAM, 2009)

En nuestro país se encuentra un inmenso patrimonio cultural y natural, quien nos ofrece grandes oportunidades de desarrollo y uso sostenible de recursos naturales, gestionar integradamente sobre calidad ambiental y realizar tares socioeconómicas de competencia y proyección a nivel Perú y mundial. Es por eso que el Ministerio del Ambiente - MINAM cuenta con diferentes direcciones según organigrama:

Figura 7

Organigrama del ente rector en el Ministerio del Ambiente



Nota. Estructura organizacional del Ministerio Ambiente, Perú.

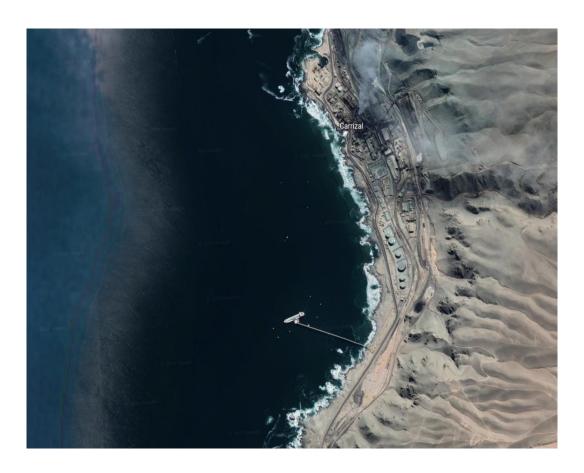
3.4. Diagnostico Sectorial

Según sus objetivos trazados por la política nacional ambiental los ecosistemas acuáticos marinos deben ser más cuidados, mejorar la protección y gestionar integradamente las áreas acuáticas marinas y los recursos de flora y fauna desde enfoque eco-sistémico, promoviendo la investigación, el ordenamiento y el adecuado manejo de recursos hidrobiológicos, monitoreo y vigilancia de contaminantes por vertimientos a las aguas de nuestro mar peruano, mediante el cuidado y conservación de nuestras áreas naturales para las próximas generaciones. (ANA, 2018) (Sanchez, 1998)

A continuación, se muestra las zonas de estudio donde se tiene influencia antropogénica en el ecosistema marino y sobre las cuales se trabajará la presente investigación.

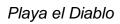
Figura 8

Fundición Souther Copper Coporation



Nota. Área de trabajo donde se toma la muestra de sedimentos frente a la fundición.

Figura 9





Nota. Área de trabajo toma de muestra de sedimentos frente a la playa el Diablo.

Figura 10

Playa Tres Hermanas



Nota. Área de trabajo toma de muestra de sedimentos frente a la playa tres Hermanas. En la tabla 2, se detalla la forma de trabajo en campo según protocolo para muestreo de sedimentos utilizados por USEPA para ecosistemas acuáticos marinos.

Tabla 2

Plan de muestreo según coordenadas de acuerdo al protocolo

PUNTOS DE MUESTREO	CÓDIGO	COORDENADAS	PROFUNDIDAD (metros)	REFERENCIA GEOGRÁFICA
1	PTH01	Latitud: 17°39'06''S		Playa tres
ı	FIHUI	Longitud: 71°21'04"W	10.7	Hermanas
2	PED02	Latitud: 17°38´10.1"S		Dlave al Diable
2	PED02	Longitud: 71°20'37"W	10.5	Playa el Diablo
2	PFS03	Latitud: 17°30'23.7"S		Fundición
3	PF503	Longitud:71°21'55"W	16.7	SPCC

Nota. La tabla muestra las coordenadas según registro por el equipo GPS en los puntos de muestreo.

3.4.1 Análisis FODA

Los ecosistemas acuáticos marinos son de importancia para el ciclo de vida en nuestro planeta y también contribuyen en la alimentación y económica de nuestros países porque también se pueden realizarse actividades de pesca y turismo. Es por ello que es de suma importancia incentivar su conservación, preservación y uso sostenible. (Sanchez et al., 1998) (Vallejos, 2017)

Tabla 3 Aplicación del análisis FODA para el presente proyecto

FORTALEZAS

La gestión de seguridad y medio ambiente viene trabajando en el cuidado y preservación de las áreas naturales con un enfoque eco-sistémico.

Promoviendo el cuidado y conservación de las zonas cercanas las instalaciones de procesamiento ٧ producción contemplado por parte del Ministerio del Ambiente y otras entidades nacionales.

OPORTUNIDADES

A nivel mundial se tiene estudios y trabajos sobre cuidado y conservación de áreas marino costeras y sus recursos, el área de gestión de seguridad y medio ambiente tiene la oportunidad de realizar estos mediante análisis de sedimentos marinos por metales pesados y tomar las medidas respectivas en cuidado y conservación.

Promover la investigación científica con universidades en calidad de ecosistemas acuáticos marinos con protocolos. técnicas y métodos para sedimentos.

DEBILIDADES

El área de gestión de seguridad y medio ambiente aun no estableció trabajos o estudios con respecto a procedimientos del cuidado y preservación de los ecosistemas acuáticos marinos y en otros países es prioridad.

El ordenamiento de las zonas marino costeras y acciones hacia las normas ambientales adecuadas para un aprovechamiento sostenible de sus recursos, a través de la zonificación ecológica y económica.

AMENAZAS

Cumplir con las normas nacionales e internacionales en el cuidado los conservación de ecosistemas acuáticos marinos para subsanar problemas de calidad para la vida acuática debido a la contaminación por influencia antropogénica e industrial cercanas a las costas de nuestro litoral. Investigación en calidad de sedimentos ayudara a tomar las respectivas medidas de control y mejora del ecosistema marino, cumpliendo la normativa.

4.1. Marco Metodológico

4.1.1. Tipo y diseño de estudio

La investigación es básica o pura y del tipo cuantitativo y correlacional, tiene

por objetivo obtener información sobre el ecosistema marino de llo a través de los

sedimentos analizando la presencia de metales pesados mediante su concentración

y su influencia de ellos en la actividad acuática y en la población del puerto de llo.

Diseño del estudio no experimental y longitudinal porque se realizará el

muestreo de sedimento marino en tres áreas específicas del puerto de Ilo, en tres

estaciones diferentes del año y una vez acumulada la información se procederá a

comparar entre las diferentes áreas de trabajo y en entre los tres tiempos diferentes

del año, a la vez comparar con estándares de calidad Ambiental USEPA, porque en

nuestro país no existe para sedimento marino y solo tenemos para agua. (Hernández,

Fernández, & Baptista, 2014).

4.1.2. Población

Viene a ser una población de estudio o universo compuesta por elementos

como personas u objetos que interactúan en la determinación específica de

características derivadas de algunos fenómenos. La cual tiene la característica de

poder ser estudiada, medida y cuantificada (López, 2004). Está presente

investigación, tiene como población de estudio el ecosistema acuático del puerto de

llo y donde tenemos tres áreas de trabajo, logramos recolectar las muestras por el

equipo de investigación y son: Playa tres hermanas, Playa el Diablo, y frente fundición

de Southern Copper Corporation – Ilo. Estos puntos de muestreo fueron seleccionados por la actividad antrópica directa que se tiene en el puerto de Ilo.

4.1.3. Muestra

Es un subconjunto o parte de una población en estudio, el cual tiene características muy representativas que generalizan respectivamente resultados de una población en estudio (López, 2004). En la presente investigación, la muestra es el sedimento marino del ecosistema acuático del puerto de llo y la cual fue extraída de las tres áreas delimitadas en el estudio para luego ser analizados en laboratorio.

4.1.4. Instrumentos

Son herramientas de utilidad para el investigador los que ayudan en la obtención de información respecto a problemas o fenómenos donde se desarrollan variables en estudio (Garay, 2020). Breve explicación de métodos en recolección de datos:

Método de muestreo para sedimento marino

Teniendo en cuenta la correcta toma y no alteración dentro del ecosistema acuático marino, se aplicó el protocolo de muestreo de sedimentos LSASDPROC-200-R4 (EPA, 2020), también se tomó en cuenta la preservación de las muestras y el uso correcto de equipos de protección personal. Para la toma de muestras se consideró lo siguiente:

- Ubicación de los puntos de muestreo con el GPS.
- Verificación de la accesibilidad a la toma del sedimento marino mediante
 el uso de una Draga Van Veen o con guantes de nitrilo puestos se

procede a extraer en una bolsa Ziploc de 1 Kilogramo, que pertenecen al transecto perpendicular a la costa.

 Para evitar que las muestras sufran golpes o se rompan durante el transporte al laboratorio, debe colocarse en un cooler limpio y con ice pack o hielo para su posterior análisis químico mediante fluorescencia de rayos X y Difracción.

Método para toma de datos fisicoquímicos en agua de mar

Para la toma de datos in situ se utilizó un multiparamétrico de campo según lo establecido en el Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales, aprobado mediante Resolución Jefatural N° 010-2016-ANA y en la categoría 4: Ecosistemas marino-costeros recomienda que los parámetros mínimos en campo de este recurso hídrico son; pH, Temperatura, Oxígeno Disuelto y conductividad eléctrica.

Método para el análisis de metales pesados en sedimentos marinos

Los análisis de detección para las diferentes concentraciones de metales pesados presentes en sedimentos se desarrollaron en la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, laboratorios de Química de LABINVSERV-UNSA. Mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (WDXRF) – Marca Rigaku – Supermini200, con dispersión secuencial de longitud de onda (WDXRF) para análisis elemental cuenta con banco de tubos de rayos X de alta potencia (200 W), el cual cuenta con su propio software de trabajo.

También se utilizó Difractómetro de rayos X (XRD) – Marca Rigaku – Miniflex 300/600 quien tiene un detector de alta velocidad y cuenta con una nueva fuente de

rayos X de 600W y monocromador de grafito para los respectivos análisis, siguiendo los protocolos de análisis establecidos por Rigaku, para la detección de los metales. Se debe contar con muestra del sedimento totalmente seco y luego debe ser pulverizado hasta pasar por malla Taylor 250, luego la muestra es colocada en una celda previamente acondicionada para proceder a realizar el análisis de metales y la obtención de espectros mineralógicos o cristalografía por difracción.

Método para el tratamiento y análisis de datos

El tratamiento y los respectivos análisis de datos para las concentraciones de metales pesados en sedimentos de los tres lugares en estudio se aplicó el test estadístico de ANOVA (Análisis de variancia) y mediante la comparación con los estándares de calidad establecidos por USEPA en el capitulo 173-204 WAC SEDIMENT MANAGEMENT STANDARDS y su respectiva prueba estadística.

4.2. Resultados

4.2.1. Parámetros fisicoquímicos de agua de mar in situ

Tabla 4

Parámetros fisicoquímicos in situ - invierno

PARÁMETROS	ECA	EPA	PTH001	PED003	FF005
pН	6.8 a 8.5	6.5 a 9	7.8	8	7.89
$REDOX\left(mV\right)$			-38.4	-49.1	-43.4
ORP (mV)			245.2	268.2	154.7
OD (ppm)	\geq 3 mg/L	5 a 8 mg/L	3.46	6.05	4.61
C.E. (mS/cm)			52.58	52.86	52.2
TDS (ppt)			26.3	26.41	26.1
PSU			34.61	34.86	34.42
T(°C)	∆3 °С	Δ1 °C	15.11	15.54	15.52

Nota. En la tabla 4, se tienen datos de agua de mar superficial como los parámetros fisicoquímicos en zona de muestreo para época de invierno en el ecosistema marino del puerto de llo.

Tabla 5

Parámetros fisicoquímicos in situ - primavera

		~			
PARÁMETROS	ECA	EPA	PTH001	PED003	FF005
pН	6.8 a 8.5	6.5 a 9	7.72	7.95	7.89
REDOX (mV)			-33.6	-46.4	-43
ORP (mV)			181.2	161.2	175.8
OD (ppm)	\geq 3 mg/L	5 a 8 mg/L	3.45	6.29	3.54
C.E. (mS/cm)			52.75	52.9	52.77
TDS (ppt)			26.35	26.42	26.36
PSU			34.8	34.91	34.33
T(°C)	∆3 °С	Δ1 °C	14.47	15.84	15.72

Nota. En la tabla 5, se tienen datos de agua de mar superficial como los parámetros fisicoquímicos en zona de muestreo para época de primavera en el ecosistema marino del puerto de llo.

Tabla 6

Parámetros fisicoquímicos in situ - verano

PARÁMETROS	ECA	EPA	PTH001	PED003	FF005
pН	6.8 a 8.5	6.5 a 9	7.33	7.82	7.78
REDOX (mV)			-33.5	-47.2	-42.7
ORP (mV)			114.5	120.6	118.5
OD (ppm)	\geq 3 mg/L	5 a 8 mg/L	3.45	6.25	3.52
C.E. (mS/cm)			52.83	53.31	52.78
TDS (ppt)			26.38	26.64	26.38
PSU			34.84	35.2	34.85
T(°C)	∆3 °С	Δ2 °C	14.5	15.27	17.87

Nota. En la tabla 6, se tienen datos de agua de mar superficial como los parámetros fisicoquímicos en zona de muestreo para época de verano en el ecosistema marino del puerto de llo.

Nuestro mar peruano cuenta con la particularidad de que sus aguas superficiales son muy pobres en oxígeno, limitando la vida a numerosas especies marinas que necesitan de oxígeno durante su metabolismo. (Bertrand et. al., 2011)

Como lo podemos ver en nuestros resultados el oxígeno disuelto según estándares de USEPA en época de invierno, primavera y verano estamos por debajo de lo establecido en playa tres hermanas y frente fundición.

La Salinidad Superficial del Mar (PSU) y Temperatura Superficial del Mar (TSM) son parámetros físicos muy importantes del agua de nuestro mar peruano y en especial en el mar del puerto de llo como podemos ver en las tablas por estaciones, donde se tiene alta variabilidad a escala espacial y temporal teniendo características diferentes. Entre febrero y marzo se cuentan con gradientes muy marcados a nivel zonal y meridional, el afloramiento de Pisco-San Juan se encuentra en el frente sur, donde se tiene temperaturas entre 13°C y 17°C y son registrados durante los meses de agosto y septiembre, lo que corresponde a una intensificación de vientos y el afloramiento costero, teniendo valores de 19°C y a distancias mayores de la costa del sur se tiene TSM que dan valores entre 14°C y 17°C (Gutiérrez et. al., 2014)

En cuanto a los sólidos totales disueltos (TDS) y la conductividad eléctrica (C.E.) en agua de mar son relativamente homogéneos como lo podemos apreciar y en cuanto al potencial de hidrogeno (pH) se encuentra en un promedio de 7.75 el cual está en el rango establecido por los estándares de calidad.

En el caso de REDOX para nuestro caso por ser negativo tiende a actuar como reductor y ORP en agua salada es recomendable 350 a 400 mV y esto por los

procesos de oxidación y reducción en el ecosistema acuático marino por ser dinámico y las especies son quienes cambian la materia.

4.2.2. Parámetros Químicos en sedimentos marinos por FRX

Tabla 7

Concentraciones de metales pesados en sedimento marino

ESTACIONES	PUNTOS	CONCE	CONCENTRACION DE METALES PESADOS (ppm)				
	MUESTREO	Pb	Zn	Со	Cu	Ni	Mn
	PTH001	0.00	71.00	100.00	143.00	365.00	306.00
INVIERNO	PED003	54.00	114.00	189.00	187.00	240.00	524.00
	PFF005	41.00	113.00	365.00	317.00	192.00	949.00
	PTH001	32.00	98.00	209.00	162.00	312.00	653.00
PRIMAVERA	PED003	44.00	117.00	205.00	166.00	239.00	714.00
	PFF005	38.00	107.00	205.00	216.00	196.00	817.00
	PTH001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	898.00
VERANO	PED003	0.00	246.00	0.00	0.000	0.00	891.00
	_						
	PFF005	0.00	243.00	0.00	551.00	0.00	1038.00

Nota. En la tabla 7, tenemos datos sobre metales pesados según respectivas concentraciones (ppm = mg/Kg) derivados de los sedimentos marinos de las tres zonas en estudio y en las respectivas estaciones del ecosistema marino del puerto de llo y los que fueron obtenidos mediante Fluorescencia de rayos X.

Tabla 8

Análisis de varianza de concentración de metales pesados en sedimentos marinos

		ANOVA				
		Suma de cuadrados	gl	Cuadrados medios	F	Sig.
	Entre grupos	769,556	2	384,778	,683	,540
Concentración de Pb	Dentro de grupos	3378,000	6	563,000		
	Total	4147,556	8			
	Entre grupos	20166,222	2	10083,111	2,138	,199
Concentración de Zn	Dentro de grupos	28293,333	6	4715,556		
	Total	48459,556	8			
	Entre grupos	11813,556	2	5906,778	,309	,745
Concentración de Co	Dentro de grupos	114804,667	6	19134,111		
	Total	126618,222	8			
	Entre grupos	127056,222	2	63528,111	3,982	,079
Concentración de Cu	Dentro de grupos	95734,000	6	15955,667		
	Total	222790,222	8			
	Entre grupos	14556,222	2	7278,111	,309	,745
Concentración de Ni	Dentro de grupos	141132,000	6	23522,000		
	Total	155688,222	8			
	Entre grupos	158490,889	2	79245,444	1,767	,249
Concentración de Mn	Dentro de grupos	269067,333	6	44844,556		
	Total	427558,222	8			

En la tabla 8, se tienen los datos del tratamiento de análisis de varianza donde existe variaciones en las concentraciones de metales pesados en las diferentes zonas de estudio y en las estaciones de invierno, primavera y verano a un p<0.05 con lo que se puede demostrar que las diferentes estaciones influyen directamente con la variabilidad de metales pesados por su solubilidad y precipitación de estos.

Tabla 9

Prueba de normalidad por zonas de muestreo de la concentración de metales pesados en sedimentos marinos

Pruebas de normalidad						
	Zonas de muestreo	Shapiro-Wilk				
	Zonas de muestreo	Estadístico	gl	Sig.		
	Playa Tres Hermanas	,750	3	,000		
Concentración de	Playa El Diablo	,883	3	,334		
Pb	Playa Frente a Fundición	,805	3	,125		
	Playa Tres Hermanas	,937	3	,516		
Concentración de	Playa El Diablo	,767	3	,038		
Zn	Playa Frente a Fundición	,783	3	,075		
	Playa Tres Hermanas	,999	3	,953		
Concentración de	Playa El Diablo	,808	3	,134		
Со	Playa Frente a Fundición	,995	3	,864		
	Playa Tres Hermanas	,837	3	,205		
Concentración de	Playa El Diablo	,833	3	,196		
Cu	Playa Frente a Fundición	,950	3	,570		
	Playa Tres Hermanas	,856	3	,257		
Concentración de Ni	Playa El Diablo	,753	3	,007		
Concentiación de M	Playa Frente a Fundición	,765	3	,034		
	Playa Tres Hermanas	,990	3	,811		
Concentración de	Playa El Diablo	1,000	3	,961		
Mn	Playa Frente a Fundición	,988	3	,786		

Los datos de las concentraciones de; Pb, Co, Cu, Zn y Mn a una p>0.05, podemos decir que los datos tienen una distribución normal en las zonas de estudio con una fiabilidad promedio de 95%. Salvo en el caso de Ni no tiene un comportamiento normal en dos de las zonas de estudio y con una fiabilidad de aproximada de 97%.

4.2.3. Parámetros Químicos en sedimento marino por Difracción-DFRX

Tabla 10

Distribución de compuestos mineralógicos en sedimentos marinos

COMPUESTOS	PTH001	PED003	FF005	
(%)				
CUARZO	0.60	22.88	48.08	
WILKINSONITA	0.30	6.59	3.41	
MOSCOVITA	0.20	6.49	3.91	
ALBITA	0.20	12.89	11.82	
CLORITA	0.20	2.30	1.71	
FLOGOPITA			2.55	
ORTOCLASA	0.30	0.70	5.41	
FLUORAPATITA	0.11	0.20	0.70	
ARAGONITA	64.60	5.89	0.30	
ANORTITA	0.15	1.16	8.31	
ACTINOLITA	0.10	5.40	11.22	
LIMO	4.85	0.12	0.28	
HEMATITA	0.10		1.20	
HALITA	3.03	0.40		
CALCITA	25.40	34.97	1.10	

Nota. En la tabla 9, se tienen datos de minerales obtenidos por Difracción de rayos X – DFRX, a muestras de sedimentos marinos de las zonas de estudio. Las

presencias de estos compuestos indican ser autígenos o minerales evaporiticos los que se desarrollan en la diagénesis y terrígenos los transportados o depositados en el lugar.

La arena está compuesta principalmente por cuarzo, formando arenas maduras o cuarzo-arenitas. El origen es debido a la desintegración de las rocas del orógeno andino y la Cordillera del Interior por fenómenos físico-mecánicos. Como los siguientes compuestos mineralógicos encontrados (Girón, 2009):

Cuarzo: SiO₂, y diferentes compuestos de sílice SiO₂ como: ópalo, pedernal, calcedonia; derivado del granito.

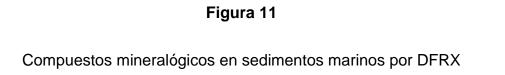
Albita: Na(Si₃Al) O₈, Es propia de rocas volcánicas o "albita alta" presenta índices de refracción ligeramente más bajos.

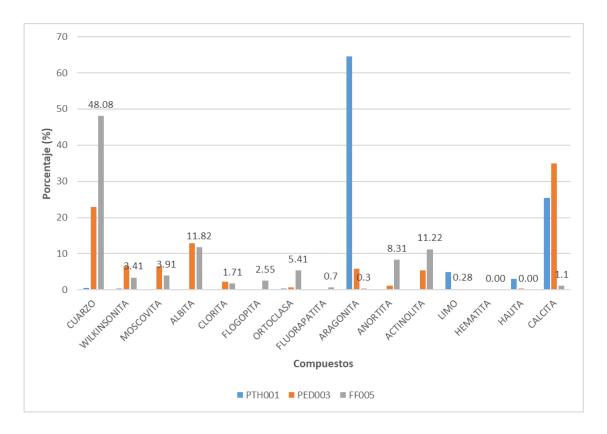
Actinolita: Ca₂(Mg, Fe) 5Si₈O₂₂ (OH)₂, la actinolita es un intermedio entre tremolita-ferroactinolita, de coloración verde más o menos oscuro. Aquellos que contienen más de un 2% de hierro se les considera actinolitas.

Anortita: CaAl₂Si₂O₈, Se encuentran en gabros del tipo de roca magmática básica, asociada al piroxeno y/o anfíbol. No muy asociado a las rocas metamórficas.

Aragonita: CaCO₃, menos estable que calcita y se forman bajo condiciones fisicoquímicas predeterminadas a Temperatura baja, en depósitos superficiales; y en fuentes termales. Pequeñas cantidades de Sr y Pb pueden sustituir al Ca.

Calcita: CaCO₃, es más estable que la Aragonita, el Mn, Fe²⁺, Mg pueden sustituir al Ca, durante su proceso llega hasta rodocrosita MnCO₃ por encima de 550°C; con la siderita FeCO₃ hasta un 5% de FeO: algunas calcitas inorgánicas pueden contener entre 0 a 2% de MgO.





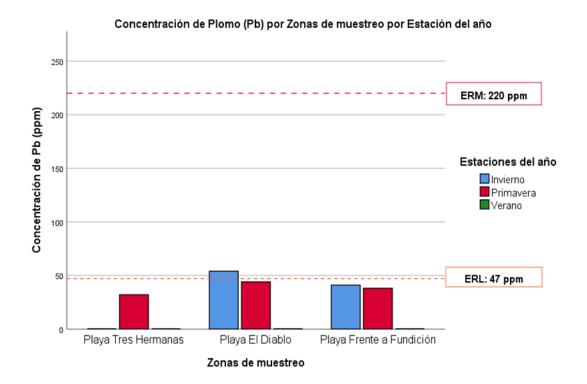
Nota. El gráfico nos muestra el porcentaje de los compuestos mineralógicos encontrados en los sedimentos marinos por difracción (DFRX) en los tres lugares de estudio del ecosistema marino del puerto de llo.

Como se puede apreciar en el grafico los minerales encontrados en las muestras de sedimentos marinos son aproximadamente 16 y de ellos; el Cuarzo, Aragonita, Albita, Actinolita, Calcita, Wilkinsonita, Moscovita y Actinolita son quienes aparecen en todas las muestras y con mayores concentraciones (%) de presencia. Las más bajas concentraciones (%) tienen la Clorita, Flogopita, Ortoclasa, Fluorapatita, Anortita, Limo, Hematita y Halita. Ver anexo 4.

4.2.4. Concentración de metales pesados en sedimento marino V. S. USEPA

Figura 12

Concentración de Plomo (Pb) en sedimentos marinos

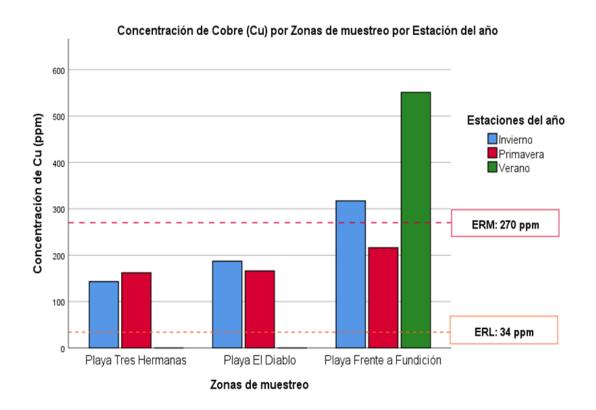


En la figura 12, podemos apreciar que los niveles de concentración del Plomo en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se encuentran por debajo de los estándares establecidos por USEPA.

En el rango efectivo largo (ERL= 47 ppm) no se espera que las concentraciones de metales por debajo del valor de ERL provoquen efectos adversos y en el rango mediano efectivo (ERM=220 ppm) representa la concentración que es probable que los niveles por encima del valor de ERM sean muy tóxicos y ocurran efectos biológicos adversos con frecuencia

Figura 13

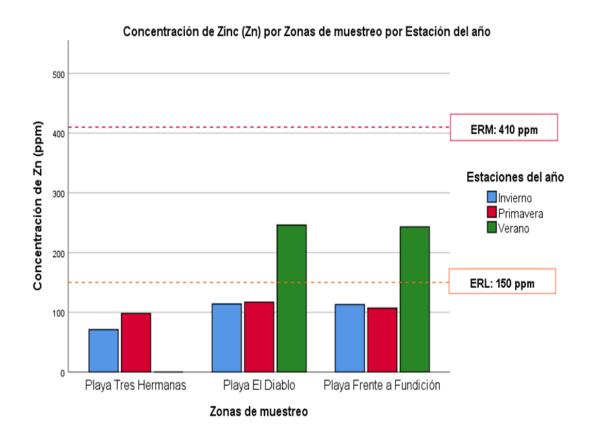
Concentración de Cobre (Cu) en sedimentos marinos



En la figura 13, podemos apreciar que los niveles de concentración del Cobre en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se encuentran por encima de los estándares establecidos por USEPA el cual es de ERL=270 ppm (mg/Kg) el cual sobrepasan los estándares y provocan efectos adversos en organismos acuáticos y un ERM= 34 ppm (mg/Kg) nos muestra que los sedimentos en esta área de estudio frente fundición son muy tóxicos en verano e invierno.

Figura 14

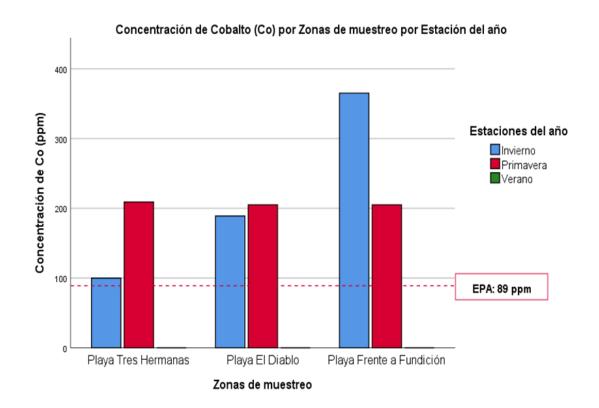
Concentración de Zinc (Zn) en sedimentos marinos



En la figura 14, podemos apreciar que los niveles de concentración del Zinc en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se encuentran por debajo de los estándares establecidos por USEPA el cual es ERL=150 ppm (mg/Kg) el cual sobrepasan los estándares en playa el diablo y frente fundición en época de verano provocando efectos adversos en organismos acuáticos y un ERM= 410 ppm (mg/Kg) nos muestra que los sedimentos en esta área de estudio de playa el diablo y frente fundición no sobrepasan los estándares de muy tóxicos.

Figura 15

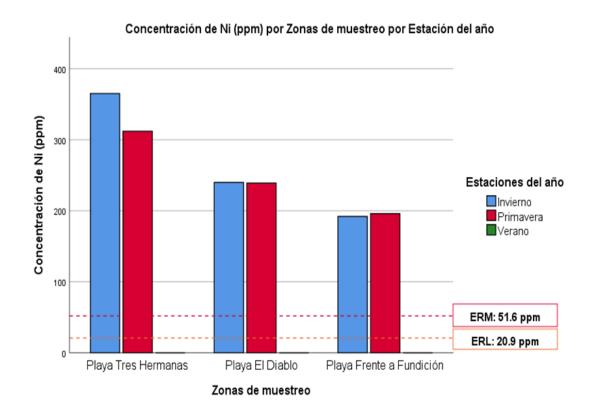
Concentración de Cobalto (Co) en sedimentos marinos



En la figura 15, podemos apreciar que los niveles de concentración del Cobalto en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se encuentran por encima de los estándares establecidos por USEPA el cual es de 89 ppm (mg/Kg), esto significa que en organismos acuáticos son afectados en forma adversa y siendo muy toxico para las especies.

Figura 16

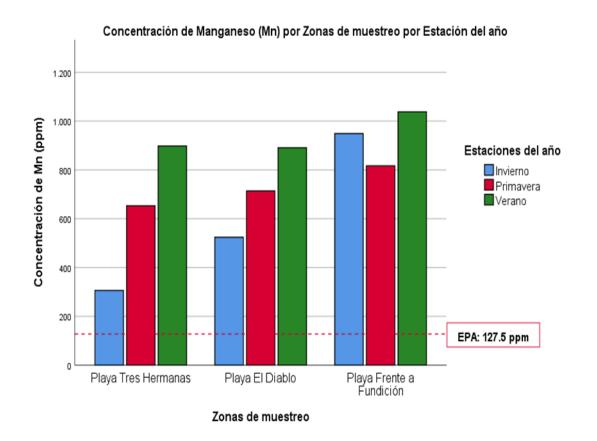
Concentración de Níquel (Ni) en sedimentos marinos



En la figura 16, podemos apreciar que los niveles de concentración del Níquel en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se hallan por encima de estándares que determina la USEPA el cual es ERL=20.9 ppm (mg/Kg) el cual sobrepasan los estándares en las tres zonas de estudio y en las estaciones de invierno, primavera y verano provocando efectos adversos en organismos acuáticos y un ERM= 51.6 ppm (mg/Kg) nos muestra que los sedimentos en las áreas de estudio también sobrepasan los estándares de muy tóxicos.

Figura 17

Concentración de Manganeso (Mn) en sedimentos marinos



En la figura 17, podemos apreciar que los niveles de concentración del Manganeso en sedimento marino en las áreas de estudio y en las respectivas estaciones se hallan por encima de estándares proporcionados según USEPA el cual es de 127.50 ppm (mg/Kg), esto significa que los organismos acuáticos son afectados en forma adversa y siendo muy toxico para las especies.

La contaminación por metales pesados como; Pb, Cu, As, Hg, Zn, Mn, Ni, Co y Cd en ecosistemas acuáticos es una problemática que ha trascendido desde décadas atrás, el desconocimiento sobre la calidad de agua de mar, sedimentos y recursos hidrobiológicos para el uso en diferentes actividades humanas ya sea de tipo recreativo o de extracción de recursos hidrobiológicos desencadena varios problemas

de salud, intoxicación por alimentos y desequilibrio en el ecosistema acuático marino (Wen et al. 2022).

Según estudios de investigación indican que los problemas de contaminación en el medio marino se relacionan estrechamente con el aumento constante del crecimiento de poblaciones cercanas a zonas costeras, y por las actividades que se desarrollan cercanas al litoral que son de tipo industrial, pesquera, minera y/o agrícola, también la contaminación tendría procedencia de afluentes cercanos como son los ríos. (Grupo INCLAM et al., 2013; Ramos, Vidal, Vilardy, & Saavedra, 2008; Trujillo & Guerrero, 2015).

Esta problemática se ve reflejado en el presente estudio realizado en el puerto de Ilo, Perú. Donde la acumulación de algunos metales pesados como; Pb, Cu, Zn, Mn, Ni y Co en los sedimentos marinos también no cumplen con los estándares internacionales de USEPA y esto debido a la influencia antropogénica y en algunos casos de forma natural son los que contribuyen a una contaminación del ecosistema marino.

CAPITULO V: RECOMENDACIONES

Según las concentraciones de los metales pesados en sedimento marino como; Cobalto (Co), Manganeso (Mn), Plomo (Pb), Niquel (Ni), Cobre (Cu) y Zinc (Zn) en la zona costera del puerto de llo superan los estándares de calidad para sedimentos establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), mientras que en Perú aún no se han establecido estos estándares para sedimentos y protocolos de muestreo por esta razón este trabajo es el inicio y así se pone como ejemplo para realizar más trabajos de investigación y realizar los correctivos necesarios para un control y preservación de nuestros ecosistemas acuático marinos.

Desarrollar una gestión de calidad de los ecosistemas acuáticos marinos por las autoridades competentes o instituciones como; el ministerio del ambiente, autoridad nacional del agua y entre otros, deberían establecer y utilizar los protocolos para tomar muestras y análisis de sedimentos marinos y los respectivos estándares de calidad proporcionados por la Agencia de Protección Ambiental para vigilar la calidad de los sedimentos, agua y especies biológicas acuáticas dentro de nuestro mar peruano.

Realizar investigaciones por técnicas analíticas de Fluorescencia de rayos X para determinar la variación de las concentraciones en los diferentes metales pesados que puedan hallarse en sedimentos marinos siendo este un método más sencillo con una precisión y exactitud idónea para estos trabajos, no se requiere acondicionamiento de las muestras o usos de algunos reactivos químicos que puedan interferir y es un método que también USEPA lo valida y lo usan para diferentes estudios como una alternativa más de análisis.

La Difracción por Fluorescencia de Rayos X es otra técnica de análisis que nos ayuda en complementar los análisis de metales pesados por la identificación mineralógica en los sedimentos marinos.

Es recomendable tener o implementar estándares de calidad en sedimento marino que ayuden a identificar la calidad de los ecosistemas acuáticos mediante estudios sobre concentración de metales pesados como los que proporciona para estándares de calidad ambiental en sedimento marino por USEPA.

Se debería realizar estudios de investigación sobre concentraciones o dosis letales a las muestras de sedimentos para poder determinar las concentraciones permisibles a nivel de USEPA y Perú. También realizar investigaciones en especies marinas nativas de la localidad con la finalidad de obtener datos sobre concentración de metales pesados en su organismo y la influencia sobre la genética de estos mismos.

CONCLUSIONES

Las tres zonas de muestreo de sedimentos marinos tienen influencia antropogénica directa y mas no la natural como fallas locales o geológicas, por lo que sería una amenaza significativa de contaminación de aguas subterráneas o acuíferos en nuestra región. Los resultados de las diferentes concentraciones de metales pesados en sedimentos marinos del puerto de llo indican que existe una contaminación significativamente alta en cobalto, manganeso y niquel, contaminación moderada por cobre y zinc. Contaminación por plomo es ligeramente leve. Se debería desarrollar más muestreos y por las cuatro estaciones para poder establecer mejor sus comportamiento y acumulación en los sedimentos.

Los resultados obtenidos mediante los instrumentos analíticos por Fluorescencia y Difracción de rayos X realizados a los sedimentos marinos nos brindaron los niveles de concentración por metales pesados y la mineralogía de los mismos. Para los cuales se realizó el muestreo de sedimentos marinos según protocolo propuesto por USEPA, mediante un trabajo de buceo autónomo y como herramienta auxiliar la draga y respectivos recipientes para guardar y preservar las muestras.

Según los datos sobre la concentración por metales pesados en muestras de sedimento de las tres zonas de estudio y respectivas estacionalidades del año podemos concluir; que las diferentes concentraciones en las zonas en estudio del puerto de llo y las estaciones de invierno, primavera, y verano, sobrepasan los estándares establecidos por USEPA debido a la influencia antropogénica que se tiene presente en cada área de estudio y como son; el Cobalto sobrepasa el estándar de 89 ppm establecido por USEPA, Manganeso sobrepasa los 127.50 ppm establecido

por USEPA y Níquel sobrepasa los ERL=20.9 ppm y en ERM= 51.6 ppm; caso curioso es para el Cobre que en época de invierno y en la zonas de playa tres hermanas y frente fundición sobre pasan los estándares establecidos por USEPA que es en ERM= 34 ppm y para ERL=270 ppm nos muestra que los sedimentos en esta área de estudio frente fundición son muy tóxicos en las estaciones del año; además, se demostró que para el caso de Plomo en ERL= 47 ppm sobrepasan los estándares solo en estación de invierno en playa el diablo y Zinc en ERL=150 ppm sobrepasan en playa el diablo y fundición en época de invierno respectivamente estándares de calidad sobre sedimento marino costeros establecido por USEPA.

Composición mineralógica de cada muestra global fue determinada por difracción de rayos X y como es conocido el cuarzo, los feldespatos y los filosilicatos son los componentes fundamentales de los sedimentos. El Cuarzo 48.08% y Albita (12.89%) es el componente mayoritario en playa el Diablo y frente Fundición. La Aragonita (64.60%) está presente en su mayoría en playa tres Hermanas y la Calcita en playa tres Hermanas y el Diablo esto debido a la presencia de crustáceos. Albita, Anortita y Actinolita en frente Fundición como lo más representativo con respecto a los demás, como se puede ver la presencia de metales pesados debería ser mínimas según los procesos químicos en el ecosistema marino y los encontrados por fluorescencia de rayos X se traduce en que estos son incorporados por influencia antropogénica de alguna manera en las zonas de estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Abdalia, F., Massoud, M.S. & Al-Ghadbana, A.N. (1992). Bottom sediments of the Arabian Gulf—III. Trace metal contents as indicators of pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick
- Abdal-Kareem M.A., Dawagreh, Mohammad M. Hailat, Hussam E. Al Khasawneh, Suresh Sundaramurthy& Salam J.J. Titinchi, (2019). Study of the presence of metal elements in Sea water in the State of Kuwait. Eco. Env. & Cons. 25
- ANA, Autoridad Nacional del Agua, (2001). Resolución Jefatural N.º 0387-2022-ANA.
- Bertrand A, Chaigneau A, Peraltilla S, Ledesma J, Graco M, Monetti F, Chavez F.P. (2011) Oxygen: A Fundamental Property Regulating Pelagic Ecosystem

 Structure in the Coastal Southeastern Tropical Pacific. PLoS ONE, 6, e29558.
- Burton, G.A. & Johnston, E., (2016). Assessing contaminated sediments in the context of multiple stressors. Environmental Toxicology and Chemistry, 29 (12), 2625–2643
- Calderon, C., & Valdés, J. (2012). Contenido de metales en sedimentos y organismosbentónicos de la bahía San Jorge, Antofagasta, Chile. Scielo.
- Caruso A, Cosentino C, Tranchina L, Brai M. (2011). Response of benthic foraminifera to heavy metal contamination in marine sediments (Sicilian coast, Mediterranean Sea). Chemistry and Ecology; 27(1): 9-30.
- Carrera Castro, W. A. (2018). Evaluación del vertimiento de líquido residual y concentración biológica por la empresa de trabajos marítimos S.A. en el ecosistema acuático en la bahia del mar cata cata, llo.

- Castro, G., & Valdés, J. (2012). Concentración de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd,Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahía San Jorge 23°S, norte de Chile. Scielo.
- CEQGS. (2001). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life.
- Correa Cuba, O., Olivera De Lescano, O., Fuentes Bernedo, F., Rodas Guizado E., Reynaga Medina A., Olivares Pastor O. & Porras Días N. (2020).

 Determinación de metales pesados mediante fluorescencia de rayos X en sedimentos del agua en la microcuenca del río Huancaray, Apurímac-Perú, para periodos de estiaje y Iluvia. RevActaNova., vol.9, no.4, p.504-523.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition*.

 Prentice-Hall.
- Creswell W. & Poth N. QUALITATIVE INQUIRY AND RESEARCH DESIGN,

 Investigación Cualitativa y Diseño Investigativo (2018). Copyright, 2018 by

 SAGE publication, Inc.
- Dawagreh, A. K., Hailat, M., Khasawneh, H., Khasawneh, E., Sundaramurthy, S., & Titinchi, S., (2019). *Study of the presence of metal elements in seawater in the State of Kuwait*. EM International, 25,570-574
- Department of ecology State of Washington. (2013). Sediment Management Standards. Washington State Department of Ecology.

- Díaz Rizo, O., et al. (2014). *Análisis por FRX de sedimentos de la Bahía de Nuevitas*(Cuba): Evaluación de la contaminación actual por metales pesados. Nucleus

 Nº. 55 Ciudad de La Habana. *Scielo*.
- El Peruano. (2017). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. 10-16.
- EPA. (2021). Orígenes y consecuencias de la basura acuática. Obtenido de https://espanol.epa.gov/espanol/origenes-y-consecuencias-de-la-basura-acuatica
- Girón, I., Chacaltana, C., Velazco, F. & Solís, J. (2006). *Principales minerales en sedimentos superficiales de la plataforma continental entre Ancón y Pisco* (11°30'S 14°S): distribución y relación con las áreas de aporte.
- Gonzales Arias, G.C., Méndez Ancca, S. & Condori Apaza, R.M. (2022).

 Determination of the concentration of heavy metals and oils in seawater in the port of Ilo, Peru. IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT). Volume 16, Issue 1 Ser. I
- Gonzales-Macias, C. et al. (2006). Distribution, Enrichment and Accumulation of Heavy Metals in Coastal Sediments of Salina Cruz Bay, México. Environmental Monitoring and Assessment volume 118, pages211–230
- Gonzales Vargas, S. (2014). *Plan de desarrollo economico de la provincia de llo 2013-*2021. Municipalidad Provincial e Ilo (MPI), Perú.
- Gonzáles, V., et al. (2018). Evaluación del riesgo de contaminación por metales pesados (Hg y Pb) en sedimentos marinos del Estero Huaylá, Puerto Bolívar, Ecuador. Instituro de Investigación FIGMMG-UNMSM.

- Harikrishnan, N., Ravisankar, R., A. Chandrasekaran, M. Suresh Gandhi, K.V.
 Kanagasabapathy, M.V.R. Prasad & K.K. Satapathy, (2017). Assessment of Heavy Metal Contamination in Marine Sediments of East Coast of Tamil Nadu Affected by Different Pollution Sources. Marine Pollution Bulletin, Volume 121, Issues 1–2. Pages 418-424, ELSEVIER
- Haschke, M. (2014). *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy.* Springer International Publising.
- Hernández, Fernández, & Baptista. (2014). *Metodología de la investigación*. México. McGraw Hill.
- López, P. (2004). Población muestra y muestreo. Scielo. Punto Cero, 9(8), 69-74.
- INGEMMET. (2019). Estudios de geología marina en el Perú. INGEMMET.
- IMARPE, (2017). Determinación del Estado, Presión y Respuesta de la zona marino costera de Ilo. Ilo-Moquegua.
- IMARPE INSTITUTO DEL MAR DEL PERU, (2019). Temperatura superficial del mar y anomalías térmicas, Salinidad Superficial del Mar.
- MINAM. (2009). *Politica Nacional del Ambiente.* Decreto supremos Nro. 012-2009. 23 mayo 2009. El peruano.
- MINAM, (2017). Decreto supremos Nro. 004-2017. Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. El peruano.
- MPI. (2019). Banco Central De Reserva Del Perú Sucursal Arequipa Caracterización del Departamento De Moguegua 1. 1–12.

- Miramira, B., Vilcapoma, L. & Jacay, J. (2016). Caracterización mineralógica y elemental de sedimentos sólidos de la laguna de Yantac, departamento de Junín, provincia de Yauli, distrito de Marcapomacocha, por difracción y fluorescencia de rayos X. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Mora Ochoa Belkis Coromoto, Quiroz Taber Edwin Rosell, Torres Arce Erick Alain,
 Samatelo Fernandez Ricardo,(2019). Planeamiento Estratégico de Southern
 Peru Copper Corporation. CENTRUMPUCP. Graduate Business School.
- Lenntech. (1998a). Hierro (Fe) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente.
- Londoño, L.; Londoño, T.; P., & Muñoz, F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 145-153
- Olsen, E. D. (1986). Métodos Ópticos de Análisis. Barcelona: Editorial Reverté.
- RAE. (s.f.). Real Academia Española. Obtenido de https://www.rae.es/
- Ramos, L., Vidal, L., Vilardy, S., & Saavedra, L. (2008). Análisis de la contaminación microbiológica (coliformes totales y fecales) en la bahía de Santa Marta, Caribe Colombiano.
- Rodríguez, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados.

 MEDISAN,21(12),3372-3385.Scielo
- Rodríguez Gallego, M. (1982) La Difracción de los Rayos X. 1^a. Pearson Alhambra.
- Salazar M., A., Lizano, O. G. & Alfaro, Eric J., (2004). Composición de sedimentos en las zonas costeras de Costa Rica utilizando Fluorescencia de Rayos-X (FRX). Rev. biol. trop vol.52. suppl.2 San José. SCIELO

- Sánchez, G., Enríquez, E., Morón, O., & Solis, J. &. (1998). Características del medio marino, fuentes y evaluación de la contaminación en la Bahía de Ilo, costa de Ite a río Sama. Instituto del mar del Perú.
- Tranchina, L., S. Basile, M. Brai, A. Caruso, C. Cosentino & S. Micciche, (2008).

 Distribution of Heavy Metals in Marine Sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy).

 Water Air Soil Pollut (2008) 191:245–256. Springer Science
- Trujillo, G., & Guerrero, A. (2015). Caracterización físico-química y bacteriológica del agua marina en la zona litoral costera de Huanchaco y Huanchaquito, Trujillo, Perú.
- US Environmental Protection Agency (1987). An overview of sediment quality in the United States. EPA 905/9-88-002. Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC, and EPA Region 5, Chicago.
- Valdés, J. C. (2014). Evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahías de Caldera (27°S), Chile. *Scielo*. Obtenido de https://scielo.conicyt.cl/pdf/lajar/v42n3/art10.pdf
- Vallejos Huamán, A. A. (2010). Niveles de contaminación en el litoral sur de la Bahía de Talara por aceites-grasas y metales pesados.
- Wang J., Liu R.H., Yu P., Tang A.K., Xu L.Q., Wang J.Y. (2011). Study on the Pollution

 Characteristics of Heavy Metals in Seawater of Jinzhou Bay. Procedia

 Environmental Sciences 13 (2012) 1507 1516

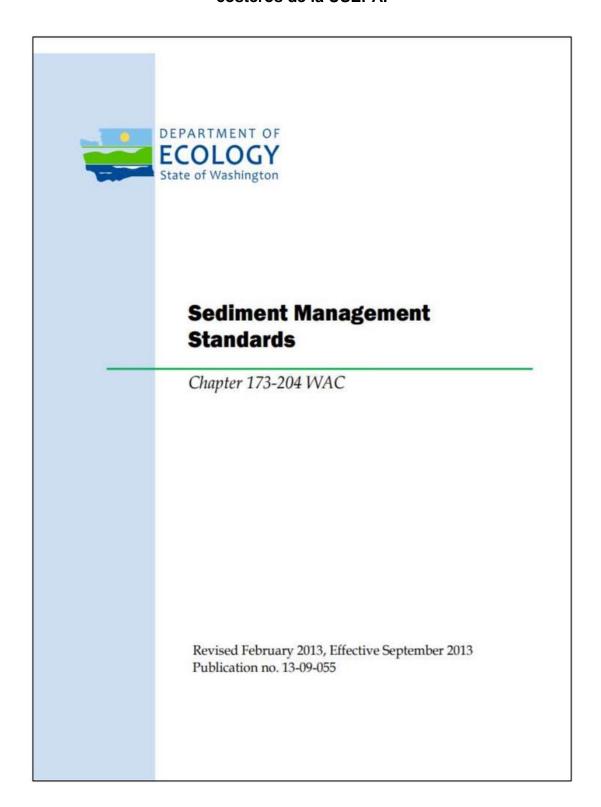
Wen Zhou, Qian Cao, Man Hong, Yutao Lei, Ding Wen & Dengfeng Zhang (2022).
Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in seawater and sediments in Jieshi Bay, Shanwei, China. Frontiers in Marine Science.1011564
Yılmaz, S., & Sadikoglu, M. (2010). Study of heavy metal pollution in seawater of Kepez harbor of Canakkale (Turkey). Environmental Monitoring and Assessment.173(1-4), 899-904.

ANEXOS

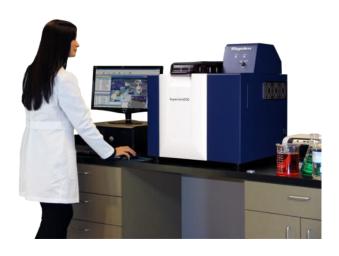
Anexo 1. Cuadro Matriz de Consistencia.

Matriz de consistencia											
Titulo	Problema	Objetivo	Hipótesis	Variables	Diseño de investigación	Población y muestra	Indicador	Técnicas e instrumentos			
Evaluación de la calidad de sedimentos marinos por metales pesados en el puerto de Ilo, Perú.	¿Cuáles son las concentraciones de metales pesados en los sedimentos marino costeros de las zonas de estudio del puerto de Ilo?	Objetivo General Determinar la concentración de metales pesados en sedimentos marinos en el puerto de Ilo. Objetivo especifico Determinación de metales pesados en las muestras por fluorescencia de rayos X y Difracción. Comparar la obtención de metal pesado versus estándares de calidad ambiental para sedimento marino de USEPA.	Los niveles de concentración de metales pesados en las zonas de estudio sobrepasan los estándares de calidad para sedimentos marinos.	Variable independiente. Concentración de metales pesados Variable dependiente. Calidad de sedimentos marinos	El diseño de la investigación será: "Diseño no experimental -Descriptivo y longitudinal"	3 zonas de muestreo donde se tomará muestras de sedimentos en: - Playa tres hermanas - Playa el Diablo - Frente Fundición —Souther Ccoper	Concentración (mg/Kg) o (%)	Técnica Analítica: Fluorescencia de Rayos X y Difracción. Análisis Estadístico: ANOVA y Tukey.			

Anexo 2. Guía de Muestreo y Estándares de calidad de los sedimentos marino costeros de la USEPA.



Anexo 3. Equipos analíticos para análisis de los sedimentos marinos.



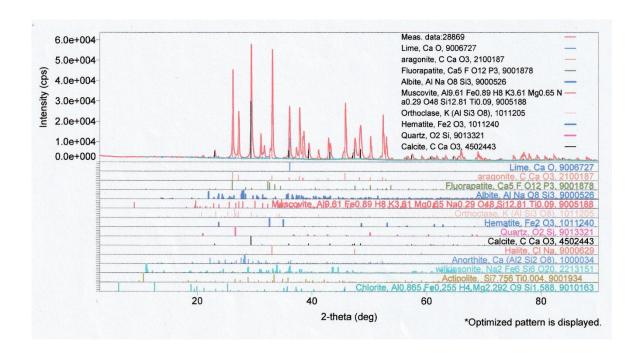
a) Fluorescencia de rayos x (WDXRF) – Marca Rigaku – Supermini200

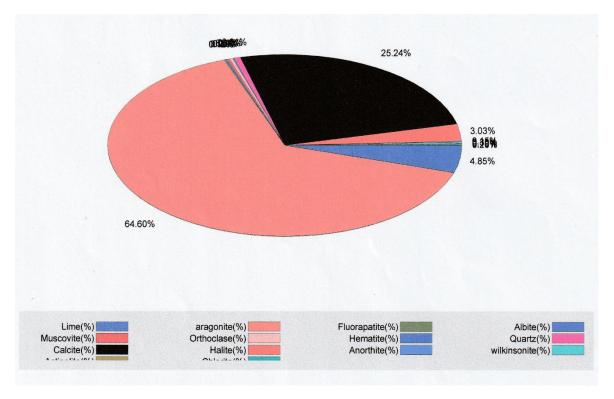


b) Difractómetro de rayos X (XRD) - Marca Rigaku - Miniflex300/600

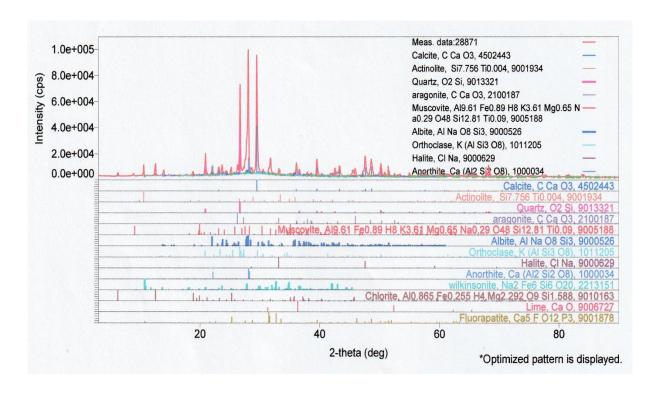
Anexo 4. Pictogramas y gráficos de composición mineralógica de sedimentos marinos por Difracción de Fluorescencia de rayos X.

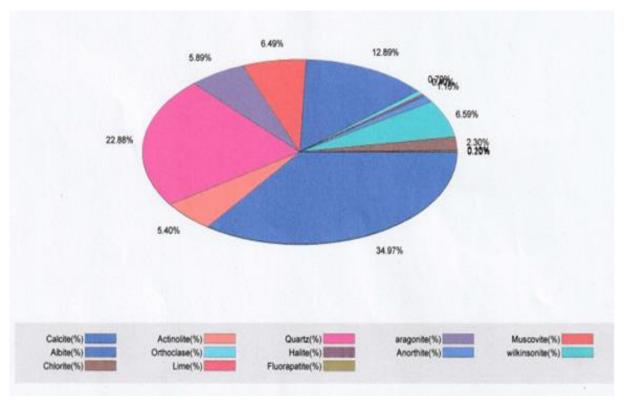
a) Compuestos mineralógicos en sedimentos marinos por DFRX en Playa tres hermanas.





b) Compuestos mineralógicos en sedimentos marinos por DFRX en Playa el diablo.





c) Compuestos mineralógicos en sedimentos marinos por DFRX en Playa frente fundición.

