



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

# DESARROLLO DE UN PROTOTIPO PARA EL ANÁLISIS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO EN ECOSISTEMAS FORESTALES

**Trabajo de investigación**

Máster en Biodiversidad, Paisajes y Gestión Sostenible

ÁNGEL ALCIDES ARONÉS CISNEROS

Pamplona, 10 de agosto de 2015

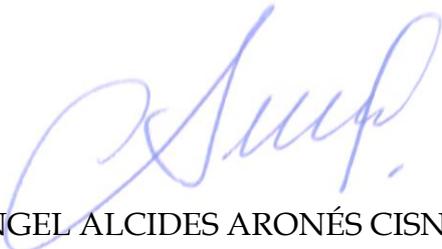


Universidad de Navarra  
Facultad de Ciencias

# DESARROLLO DE UN PROTOTIPO PARA EL ANÁLISIS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO EN ECOSISTEMAS FORESTALES

**Trabajo de investigación**  
**Máster en Biodiversidad, Paisajes y Gestión Sostenible**

Directores del Proyecto: Dra. Esther Lasheras Adot y Dr. Jesús Miguel Santamaría  
Ulecia



ÁNGEL ALCIDES ARONÉS CISNEROS

En Pamplona, 10 de agosto de 2015



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

Los profesores Dña. Esther Lasheras Adot y D. Jesús Miguel Santamaría Ulecia  
CERTIFICAN que el presente trabajo ha sido realizado bajo su dirección por Ángel  
Alcides Aronés Cisneros

Dra. Esther Lasheras Adot

Dr. Jesús Miguel Santamaría Ulecia

Pamplona, 10 de agosto de 2015

A mis padres Juana y Ángel, a mi  
compañera de siempre Roxana  
Tapia y al Presidente del Perú  
Ollanta Humala.

## Índice

Introducción .....	6
Material y métodos .....	9
Resultados y discusión.....	14
Conclusiones.....	17
Bibliografía .....	18
Anexo.....	20

## **Introducción**

El Programa de Cooperación Internacional de Monitorización Integrada de los Efectos de la Contaminación Atmosférica en los Ecosistemas (ICP IM) tiene como objetivo general monitorizar un conjunto de variables ambientales para determinar y predecir el estado y el cambio de los ecosistemas terrestres a largo plazo con respecto al impacto de los contaminantes del aire, especialmente nitrógeno y azufre. Los datos obtenidos en los diferentes puntos de muestreo que constituyen esta red internacional permiten examinar la existencia de distintos elementos químicos en el depósito atmosférico y sus posibles impactos ambientales.

El depósito atmosférico, entendido como la contaminación procedente de la atmósfera, tiene lugar a través de la deposición seca (material particulado), la deposición húmeda (en forma de lluvia y nieve), o mediante intercambios en fase gaseosa (Martín y Santamaría, 2000). A partir del estudio del depósito atmosférico resulta posible establecer las concentraciones de los iones (cationes y aniones) que llegan a los ecosistemas, analizando así sus posibles efectos.

La deposición húmeda produce un efecto de lavado de los contaminantes en la atmósfera, disminuyendo su contenido en el aire (Pardos, 2006) y aumentando la concentración superficial de éstos en el suelo. La lluvia ácida constituye un caso particular de la deposición húmeda y se forma por oxidación de los gases NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, que se transforman respectivamente en los ácidos nítrico y sulfúrico (Carnicer, 2007), de efectos tremendamente nocivos para los ecosistemas.

La deposición seca es la sedimentación de materia particulada procedente de la atmósfera sobre superficies acuáticas o terrestres en ausencia de precipitación.

El material particulado atmosférico (MPA) puede definirse como el conjunto de partículas, sólidas o líquidas, presentes en suspensión en la atmósfera, a excepción del agua pura, por causas naturales o antropogénicas (Mészáros, 1993). Este término engloba tanto a las partículas en suspensión como a aquellas con un diámetro aerodinámico mayor de 20 µm, denominadas partículas sedimentables, caracterizadas por presentar un tiempo de vida bajo en la atmósfera (Aldabe, 2011). A escala global, las emisiones naturales, tales como el material mineral resuspendido, el aerosol marino o las partículas procedentes de la actividad volcánica y las emisiones biogénicas, son mayoritarias respecto a las emisiones antropogénicas (IPCC, 2001). Las fuentes antropogénicas son muy variadas, pero se concentran principalmente en zonas urbanas e

industriales, tales como las emisiones derivadas del tráfico rodado, las actividades domésticas, las demoliciones, la actividad industrial, la generación de energía, la agricultura, la quema de biomasa y los incendios forestales intencionados o causados por negligencia (Aldabe, 2011). En cuanto a los efectos adversos del MPA, éstos son diversos y dependen de las propiedades físico - químicas de las partículas (Grantz et al., 2003). En algunos casos la alta concentración de un elemento tendrá un impacto adverso inmediato en el ecosistema. Las partículas de mayor diámetro, tales como el polvo mineral, pueden reducir la capacidad de intercambio gaseoso al depositarse sobre las hojas de las plantas, así como afectar a la fotosíntesis, lo cual limita el crecimiento (Grantz et al., 2003). En palabras de Aldabe (2011), las concentraciones de metales presentes en el material particulado pueden afectar a las características edáficas e inhibir funciones como la toma de nutrientes por parte de las plantas. Asimismo, puede contribuir a la acidificación y eutrofización de suelos y aguas superficiales, lo que a su vez puede repercutir sobre la composición de las aguas subterráneas.

Con objeto de conocer la composición y la concentración de los distintos elementos químicos depositados en los ecosistemas, existen numerosas redes de muestreo distribuidas por toda Europa (Anexo 1). Dentro del programa ICP-IM, el único punto de seguimiento de los contaminantes depositados en los ecosistemas españoles se encuentra ubicado en el Parque Natural del Señorío de Bertiz (Navarra). Dentro de este programa se realizan numerosas actividades de monitorización, entre ellas la medición del depósito total (*bulk deposition*), del agua de trascolación (*throughfall*) y del agua de escorrentía cortical (*stem flow*), muestras en las que se determinan los aniones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y cationes como sodio (Na), magnesio (Mg), calcio (Ca), potasio (K), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), aluminio (Al), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

La monitorización de los parámetros mencionados implica realización de muestreos periódicos (cada quince días), lo cual supone disponer de una infraestructura que conlleva un coste elevado, tanto económico como de personal. Por ejemplo, en un periodo de 3 meses se realizan 12 viajes (ida y vuelta, Pamplona-Bertiz) al lugar de muestreo, lo cual supone un total de 36 horas de trabajo, 564 km de recorrido y 2312 euros de costo.

Es por esto que en los últimos años se están poniendo a punto metodologías que intenten reducir los muestreos de campo, utilizando para ello resinas de intercambio que

permiten prolongar el plazo de recolección del depósito atmosférico. Si comparamos los costos asociados a la metodología tradicional con los correspondientes a las resinas de intercambio iónico, se puede lograr una reducción de hasta un 66% en 3 meses de trabajo (Anexo 2).

Las resinas de intercambio iónico (RII) permiten una separación de los iones basada en la transferencia de materia en la interfase fluido-sólido. Su funcionamiento implica la transferencia de uno o más iones desde la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales (UAM, 2006). Estas resinas reaccionan como ácidos, bases o sales, y tienen la peculiaridad de poder retener sólo cationes o aniones en función de su composición (Nevárez, 2009). Las resinas están compuestas por una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz de un polímero sintético y actúan tomando iones de las soluciones (generalmente agua) y cediendo cantidades equivalentes de otros iones (Puga, 2010). La principal ventaja de las resinas de intercambio iónico es que mediante un tratamiento con una solución regenerante pueden recuperar su capacidad de intercambio original. Se trata de materiales sintéticos, sólidos e insolubles en agua, que se presentan en forma de esferas o perlas de 0,3 a 1,2 mm de tamaño efectivo, aunque también las hay en forma de polvo.

En un estudio llevado a cabo en las montañas de San Bernardino en el sur de California, se han desarrollado y probado columnas con resinas (RII) para medir la deposición de nitrógeno (N) durante periodos de muestreo en campo de 3 a 12 meses. El objetivo principal fue determinar la viabilidad del uso de las RII y evaluar su funcionamiento en condiciones de campo, determinando el tiempo máximo que dichos colectores pueden permanecer *in situ* sin que la muestra obtenida pierda su capacidad de retención. Este método permite medir la deposición de N sin la necesidad de realizar visitas periódicas al lugar de muestreo. De hecho, los resultados obtenidos demostraron que los colectores podían estar expuestos durante un periodo de hasta 12 meses (Fenn y Poth, 2004).

Fenn et al. (2010) han utilizado esta metodología para determinar igualmente el depósito de nutrientes en los ecosistemas forestales, logrando reducir la recogida de muestras a una o dos veces al año, lo cual facilita el seguimiento de un mayor número de sitios, incluyendo lugares remotos, y una reducción importante de los costes.

En base a esta metodología relativamente reciente, el principal objetivo de esta investigación consiste en el desarrollo de un colector de resinas de intercambio iónico que permita determinar la concentración de aniones y cationes en el agua de lluvia mediante muestreos a largo plazo. Para lograr este objetivo general se han definido los siguientes objetivos específicos:

- Elaborar un prototipo (columnas de resina) para capturar, extraer y cuantificar los iones del agua de lluvia durante un periodo de tiempo superior al muestreo tradicional (15 días). Se propone una duración de 3 meses
- Cuantificar la capacidad de retención de las resinas aniónicas y catiónicas para los distintos elementos presentes en el agua de lluvia, valorando su utilidad en los estudios de deposición.
- Estimar la posibilidad de sacar al mercado este tipo de resinas en función del ahorro económico que su uso puede constituir.

## **1. Material y métodos**

Para el presente estudio se construyeron 12 prototipos: 6 para la recolección de aniones y 6 para la recogida de cationes (Figura 1). Cada prototipo consta de un tubo de PVC relleno de una resina específica para el análisis de cationes y aniones (Lewatit S1567 y Lewatit M600 respectivamente). La resina Lewatit S1567 es una resina fuertemente ácida, formada por pequeñas esferas de distribución uniforme a base de un copolímero de estireno divinilbenceno fabricado sin la utilización de disolventes. Las esferas monodispersas son química y osmóticamente muy estables y pueden ser desinfectadas de forma efectiva en los procesos potabilización. Respecto a la resina Lewatit M600 se trata de una resina fuertemente básica de granulado uniforme basada en un copolímero de estireno-divinilbenceno, diseñado para la desmineralización. Es utilizada generalmente para aguas cuyas concentraciones de sílice y dióxido de carbono son moderadas.

Durante 3 meses se vertió agua de lluvia a cada colector en distintas cantidades (Tabla 1), utilizando muestras reales de lluvia recogidas durante los meses de marzo, abril y mayo en la localidad de Etxeberri – Navarra.

Las cantidades de lluvia simulada para aniones y cationes se calcularon en base a la precipitación media mensual recogida por la estación Irurtzun, por ser la estación más cercana a Etxeberri (Anexo 3).

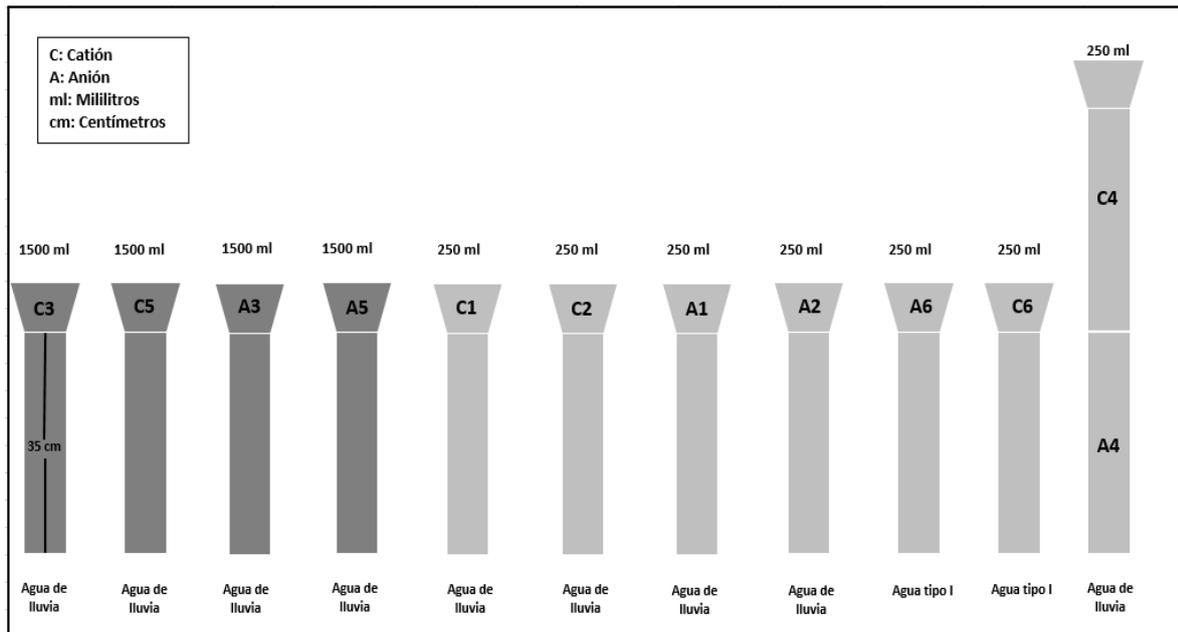


Figura 1. Prototipos con resinas de intercambio iónico para la recolección de cationes y aniones

A continuación se explica de forma detallada la metodología utilizada para la preparación de las resinas:

a). Resinas para la recolección de aniones:

1. Preparar 6 litros de hidróxido sódico (NaOH) al 3,2%. Para la preparación de NaOH al 3,2% se mezclaron 1800 ml de agua tipo I + 200 mL de NaOH al 32%.
2. Armar el tubo de PVC de 35 cm por 1,50 cm de diámetro y envolver cada extremo con cinta de teflón.
3. Insertar en la parte superior del tubo un embudo de 7,5 cm de diámetro con capacidad de 500 mL.
4. Colocar algodón Symec en la parte inferior del tubo para evitar el derrame de las resinas en el momento de verter el agua de lluvia o el agua tipo I. A continuación insertar el grifo de ¼ de pulgada en el extremo del tubo.
5. Colocar los 6 colectores en soportes de laboratorio.
6. Verter 100 mL de Lewatit M600 en un vaso de precipitados y añadir 250 ml de NaOH al 3,2%. Esperar 10 minutos y eliminar el NaOH, repitiendo este proceso 4 veces. A continuación verter la resina junto con el último lavado de NaOH en el tubo de PVC, cuya parte inferior se encuentra taponado con un filtro de algodón. Una vez eliminado el NaOH el prototipo ya está listo para su uso.

b). Resinas para la recolección de cationes

1. Preparar 6 litros de ácido clorhídrico (HCl) al 9,6%. Para la preparación de HCl al 9,6% se mezclaron 1400 mL de agua tipo I + 600 mL de HCl al 32%.
2. Armar el tubo de 35 cm por 1,50 cm de diámetro y envolver cada extremo con cinta de teflón.
3. Insertar en la parte superior del tubo un embudo de 7,5 cm de diámetro con capacidad de 500 ml.
4. Colocar algodón Symec en la parte inferior del tubo para evitar el derrame de las resinas en el momento de verter el agua de lluvia o el agua tipo I. A continuación insertar el grifo de ¼ de pulgada en el extremo del tubo.
5. Colocar los 6 colectores en soportes de laboratorio.
6. Verter 100 mL de Lewatit S1567 en un vaso de precipitados y añadir 250 ml de HCl al 9,6%. Esperar 10 minutos y eliminar el HCl, repitiendo este proceso 4 veces. A continuación verter la resina junto con el último lavado de HCl, en el tubo de PVC, cuya parte inferior se encuentra taponado con un filtro de algodón. Una vez eliminado el HCl el prototipo ya está listo para su uso.

La Figura 2 muestra los prototipos utilizados durante el presente trabajo. Dos de las resinas (A6 y C6) se utilizaron como blanco, estimando así la posible contaminación asociada a los iones liberados por las resinas.

En cuatro de las columnas se simuló la cantidad de precipitación media caída en la localidad de Etxeberri durante 3 meses. De acuerdo con los cálculos realizados se añadieron en torno a 250 mL en cada columna dos o tres veces por semana (C1, C2, A1 y A2). En otras cuatro columnas se simuló una cantidad de lluvia 6 veces superior a la media, para poder estimar así la capacidad de retención de las resinas en condiciones de mayor contaminación (C3, C5, A3 y A5). Para ello se vertieron 1500 mL de agua de lluvia en cada colector dos o tres veces por semana. Finalmente, en dos de los prototipos se colocaron simultáneamente ambos tipos de resinas (aniónica y catiónica) en el mismo tubo, vertiendo a continuación el agua de lluvia según lo explicado anteriormente (C4 sobre A4).



Figura 2. Aspecto de los prototipos instalados en el LICA en proceso de funcionamiento

Una vez finalizada la instalación se asignó a cada prototipo un envase con capacidad de 5 litros. Las aguas de lluvia traídas desde Etxeberri se repartieron en 9 envases con capacidad de 5 L. Los envases con el agua de lluvia se pesaron previamente para poder calcular las cantidades de iones suministradas a cada resina y recalcular posteriormente el porcentaje recuperado. La Tabla 1 recoge la periodicidad y la cantidad de agua de lluvia añadida a cada resina.

Una vez recogido el volumen total añadido a cada resina los envases se guardaron en el frigorífico hasta su posterior análisis (determinación de aniones y cationes). En las resinas C3, C5, A3 y A5 se vertió agua de lluvia en 7 ocasiones, mientras que en los prototipos C1, C2, A1 y A2 el volumen total se añadió en dos veces (Anexo 4). Durante este proceso cada 15 días se recogieron muestras de los envases LL1, LL2, LL6, LL7 y LL4. En el caso de los envases LL3, LL5, LL8 y LL9 las muestras se recogían en cada llenado, puesto que se vertían 1500 mL, volumen 6 veces superior a la media. Asimismo, con objeto de verificar la ausencia de contaminación durante el proceso de llenado, los prototipos C6 y A6 se trataron con agua Milli-Q o tipo I.

Las muestras tomadas cada 15 días de los envases LL1, LL2, LL6, LL7 y LL4 se filtraron y separaron en dos recipientes, uno para el análisis de aniones y otro para el análisis de cationes (acidificado con  $\text{HNO}_3$ ). Este proceso se aplicó igualmente para las muestras de los envases de LL3, LL5, LL8 y LL9.

Tabla 1: Total de agua vertido a cada prototipo durante 3 meses

Envases	Prototipos	Cantidad de agua /mL (2 a 3 x semana)	Agua total (L) (3 meses)
LL1	C1	250	4,91
LL2	C2	250	4,95
LL8	C3	1500	31,29
LL5	C5	1500	31,42
Agua tipo I	C6	250	4,20
LL6	A1	250	4,92
LL7	A2	250	4,95
LL9	A3	1500	31,10
LL3	A5	1500	31,36
Agua tipo I	A6	250	4,20
LL4	C4-A4	250	5,02

Una vez transcurridos los tres meses durante los cuales se echaron exactamente las cantidades de agua para cada columna indicadas en la tabla 1, se procedió a la extracción de los cationes y aniones retenidos. En total se llevaron a cabo 4 lavados por cada prototipo, utilizándose para ello 200 mL de solución extractante en cada uno de ellos. Para la extracción de aniones se utilizaron 4800 mL de NaOH al 3,2% y para la extracción de cationes 4800 mL de HCl al 9,6%.

Previamente a la extracción se realizó un lavado con agua de Tipo I, comprobándose así mismo que no existieran fugas. Con el grifo cerrado se vertieron 100 ml de H<sub>2</sub>O MQ y se esperó durante un periodo de 20 minutos. Transcurrido dicho tiempo se abrió el grifo, dejando salir la solución lentamente (unas 2 gotas por segundo) durante 10 minutos, para después abrir el grifo completamente hasta permitir la salida de toda el agua vertida.

La extracción de los elementos retenidos en las resinas se llevó a cabo en cuatro etapas. Para la extracción 1 se añadieron 200 mL de HCl y 200 mL de NaOH en los prototipos de cationes (Anexo 5) y aniones (Anexo 6) respectivamente. El procedimiento se repitió en 2 ocasiones (100 mL y 100 mL), recogiendo el volumen total añadido (200 mL) en el mismo bote.

Para las extracciones 2, 3 y 4 se cambió de bote y se volvieron a efectuar 2 lavados con 100 mL de solución extractante de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente.

Una vez finalizada la extracción se procedió al análisis de las muestras. Las concentraciones de los aniones y el ion amonio se determinaron por Cromatografía

Iónica (Figura 2) y los cationes mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) (Figura 3).

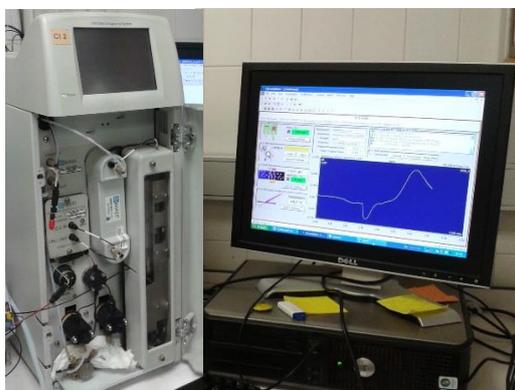


Figura 2. Cromatografía iónica- Dionex ICS2000.



Figura 3. ICP-MS - Agilent 7500a

## 2. Resultados y discusión

El análisis de aniones no ha permitido obtener valores cuantitativos de los distintos compuestos analizados. Ello se ha debido a la interferencia causada por los iones OH presentes en la solución extractante, cuya señal es tan grande que enmascara los picos del resto de aniones. Actualmente se están barajando técnicas analíticas alternativas para poder determinar los aniones extraídos de las resinas y mientras tanto se ha procedido a congelar las muestras con objeto de que éstas no sufran variaciones en su composición química.

Tabla 2: Resumen de los porcentajes de recuperación de los cationes retenidos en cada columna.

	1500 mL				250 mL				
	C3	C5	$\bar{x}$	$\sigma$	C1	C2	C4	$\bar{x}$	$\sigma$
<b>Ca</b>	60,63	15,81	38,22	31,69	50,78	92,06	76,41	73,08	20,84
<b>Na</b>	49,20	38,62	43,91	7,48	71,33	98,54	62,11	77,33	18,94
<b>K</b>	87,21	53,21	70,21	24,04	65,45	118,56	106,27	96,76	27,80
<b>Mg</b>	64,07	30,12	47,10	24,01	49,37	87,29	71,06	69,24	19,03
<b>Fe</b>	45,04	30,46	37,75	10,31	105,61	134,93	234,93	158,49	67,80
<b>Al</b>	90,51	61,20	75,86	20,73	142,51	178,81	352,19	224,50	112,06
<b>Mn</b>	135,16	72,96	104,06	43,98	190,23	377,74	493,36	353,78	152,98
<b>Zn</b>	47,79	29,43	38,61	12,98	63,56	57,95	122,04	81,18	35,49
<b>Cu</b>	53,50	34,64	44,07	13,34	97,45	102,71	126,25	108,80	15,34
<b>Cr</b>	24,53	23,54	24,04	0,70	143,74	209,08	369,31	240,71	116,06
<b>Co</b>	65,67	43,48	54,58	15,69	108,29	138,93	301,84	183,02	104,04

	1500 mL				250 mL				
	C3	C5	$\bar{x}$	$\sigma$	C1	C2	C4	$\bar{x}$	$\sigma$
Ni	276,00	182,56	229,28	66,07	317,74	344,26	376,84	346,28	29,60
As	100,93	191,42	146,18	63,99	645,61	1568,86	4364,15	2192,87	1936,22
Cd	123,66	121,45	122,56	1,56	215,02	292,64	5343,85	1950,50	2938,98
Pb	85,21	82,92	84,07	1,62	369,38	441,52	1099,96	636,95	402,59
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	421,17	97,38	259,28	228,95	--	310,80	--	310,80	

Respecto a los cationes, la Tabla 2 recoge las concentraciones de los diferentes elementos analizados y su porcentaje de recuperación respecto al agua añadida. Los resultados obtenidos en las diferentes repeticiones muestran variaciones entre las resinas, lo cual indica que éstas no presentan un comportamiento homogéneo, tal como aparece en la figura 4 y 5. Así mismo, las eficiencias de recuperación varían en función del volumen de agua añadido, con resultados dispares en función de los elementos (Anexo 7).

Así, en la columna C5 los porcentajes de recuperación variaron entre un 195% (As: 191,4) y un 15% (Ca: 15,8%). En el caso de la columna C4 las diferencias en el nivel porcentual de recuperación fueron mucho mayores, variando entre el 5350% en el caso del Cd y el 60% en el caso del Na. Pese a estas grandes diferencias, dicha columna se comportó muy bien respecto a los cationes Ca, K, Mg, Zn y Cu. (Figuras 4 y 5).

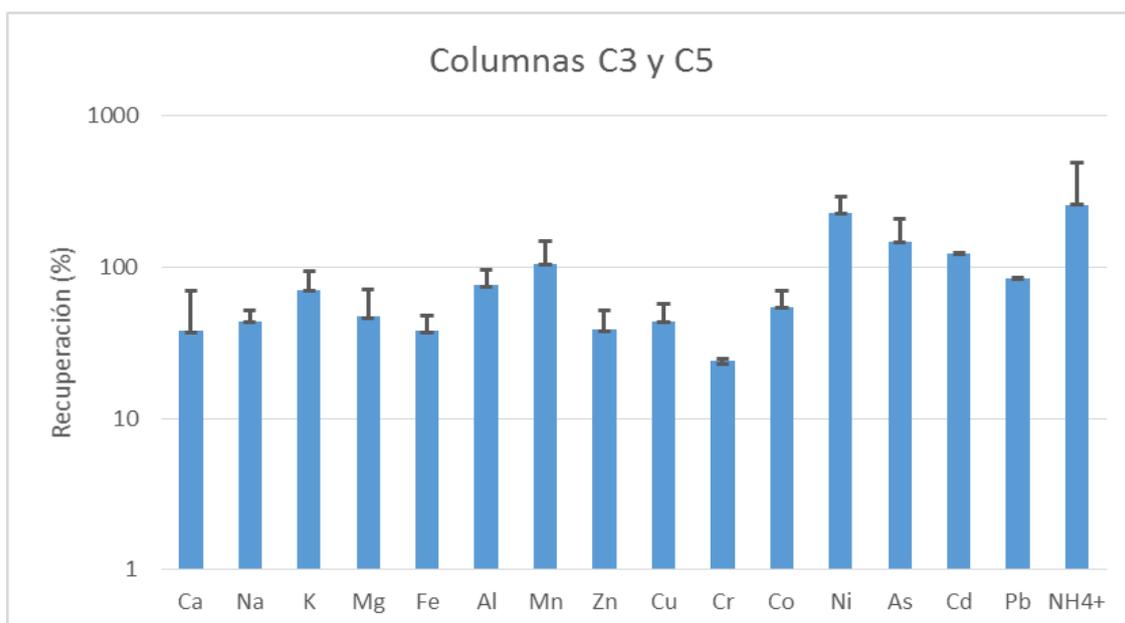


Figura 4. Media y desviación estándar de la recuperación de cationes (C3 y C5) en escala logarítmica.

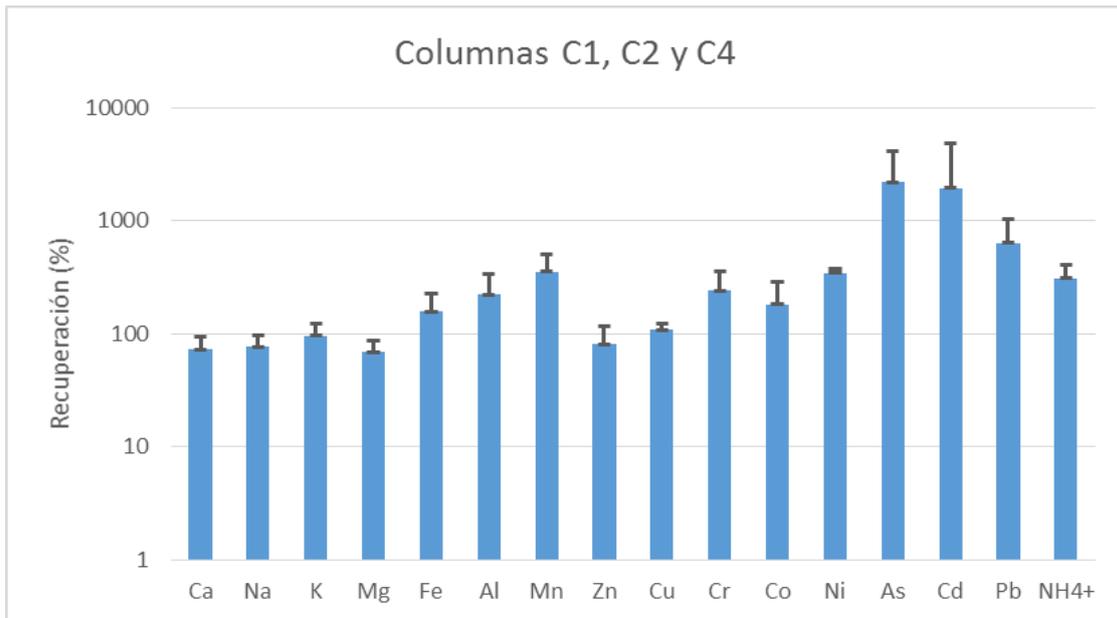


Figura 5. Media y desviación estándar de la recuperación de cationes (C1, C2 y C4) en escala logarítmica

En los prototipos que han sido lavados con mayor cantidad de agua y que, por tanto, han recibido una carga iónica superior (6 veces superior a la media), han sido recuperados la mayoría de los cationes. En el prototipo C3 la recuperación fue superior al 90% para los cationes K (87,2%), Al (90,5%), As (100,9%), Cd (123,7%) y Pb (85,2%). El prototipo C5 exhibió un comportamiento similar, mostrando un buen comportamiento para los cationes Mn (73,0%), Cd (121,5%) y Pb (82,9%). Cabe resaltar que en ambos prototipos (C3 y C5) el Pb, elemento de gran interés por su carácter tóxico, se recuperó con gran eficacia (85,2% y 82,9% respectivamente). En relación al  $\text{NH}_4^+$ , la única columna que se mostró efectiva para retener dicho compuesto fue la C5, que mostró un porcentaje de recuperación del 97,4%.

### 3. Conclusiones

- En el caso de las columnas utilizadas para el análisis de aniones, debido a la interferencia causada por los iones hidroxilo es preciso utilizar una técnica analítica diferente a la cromatografía iónica para poder cuantificar dichos compuestos. Debido a la imposibilidad de disponer de técnicas alternativas no se ha podido confirmar la utilidad de la resina utilizada.
- El porcentaje de recuperación de los elementos Ca, Na, K, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Co, As, Cd, Pb y  $\text{NH}_4^+$  ha sido aceptable (70% - 130%) en el estudio llevado a cabo durante 3 meses. Sin embargo, la recuperación no se ha comportado de manera uniforme en todas las columnas, lo cual indica la necesidad de minimizar todas aquellas fuentes de error que puedan afectar a la capacidad de retención de las resinas (presencia de impurezas, errores en el llenado de las columnas, diferencias en el proceso de vertido y extracción, etc.).
- No ha resultado posible establecer cuánto tiempo se pueden dejar los colectores con RII en campo sin que éstos pierdan capacidad de retención de los distintos iones, quedando pendiente la realización de un estudio a largo plazo. A este respecto, parece evidente que la capacidad de recuperación de los iones aportados a las resinas mejora cuando se incrementa la concentración de los diferentes iones, hecho que subraya la necesidad de prolongar el tiempo de exposición.
- Teniendo en cuenta la composición de las aguas de lavado, puede afirmarse que en general las resinas han retenido el 100% de los elementos, si bien no todos ellos han sido recuperados en la misma proporción. Este hecho subraya la necesidad de mejorar el proceso de extracción, probando con soluciones de diferente concentración hasta conseguir mejorar la recuperación de todos los elementos.
- Si se analizan los costes asociados al empleo de resinas respecto al empleo tradicional de colectores de lluvia, para un periodo de 3 meses puede alcanzarse una reducción del coste del 66%. En consecuencia, el método de las resinas parece prometedor, si bien es necesario resolver los problemas que han sido detectados en este trabajo a fin de asegurar su eficacia en la retención de los distintos elementos aportados por el agua de lluvia y su posterior recuperación, que debe ser cuantitativa.

## **Bibliografía**

- Aldabe, J. (2011). Caracterización físico química del material particulado en la Comunidad Foral de Navarra. Navarra - España. Tesis Doctoral.
- Carnicer, J. (2007). Contaminación atmosférica. España. Escuela de negocios.
- Fenn, M., Blubaugh, T., Alexander, D. y Jones, D. (2010). Using ion exchange resin columns to measure throughfall and bulk deposition to forests. . USA. CA92507.
- Fenn, M. y Poth, M. (2004). Monitoring nitrogen deposition in throughfall using ion exchange resin columns: A field test in the San Bernardo Mountains. 33:2007-2014.USA.
- Grantz, D., Garner, J. y Johnson D. (2003). Ecological effects of particulate matter. USA: Environment Internacional.
- IPCC. (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Suiza.
- Martín, A. y Santamaría, J. (2000). Diccionario terminológico de contaminación ambiental. Navarra-España. 84-313-1830-9
- Mészáros, E., 1993. Global and Regional Changes in Atmospheric Composition. Lewis Publications, Boca Raton.
- Nevárez, M. (2009). Optimización del proceso de regeneración de resinas de intercambio iónico para ser utilizado en el desmineralizador de agua de refinería estatal Esmeraldas. Ecuador. Tesis Doctoral.
- Pardos, J. (2006). La contaminación atmosférica y los ecosistemas forestales. España.
- Puga, J. (2010). Resinas de intercambio iónico. Lima-Perú.
- Universidad Autónoma de Madrid. (2006). Intercambio iónico. Ingeniería química. Madrid- España.

**Recursos web:**

ICP-IM. Finnish Environment Institute. (2013). Maintaining ecosystem services and biodiversity. Zuiza. Recuperado el 5 de mayo de 2015: <http://www.syke.fi/nature/icpim> & [http://www.syke.fi/en-US/Research\\_Development/Maintaining\\_ecosystem\\_services\\_and\\_biodiversity/Monitoring/Integrated\\_Monitoring/ICP\\_IM\\_Network](http://www.syke.fi/en-US/Research_Development/Maintaining_ecosystem_services_and_biodiversity/Monitoring/Integrated_Monitoring/ICP_IM_Network)

Gobierno de Navarra. (2011). Meteorología y climatología de Navarra, Pamplona-España. Recuperado el 3 de febrero de 2015:

<http://meteo.navarra.es/estaciones/resumenesclimatologicos2.cfm?anio=2011>.

LANXESS Energizing Chemistry. (2011). Product information LEWATIT MonoPlus M 600. Union Europea. Recuperado 26 de mayo de 2015:

<http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-M-600-L.pdf>

LANXESS Energizing Chemistry. (2011). Product information LEWATIT S 1567.

Union Europea. Recuperado 26 de mayo de 2015: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-S-1567-SP-L.pdf>

## Anexos

Anexo 1: Mapa de los puntos de muestreo de monitorización integrada



Fuente: *Finnish Environment Institute*, abril 2015.

Anexo 2: Comparación de costos en la recogida de muestras con colectores tradicionales y las resinas de intercambio iónico

Costos para la recogida de muestras con colectores tradicionales							
Meses	Viajes	Distancia Km	Tiempo viaje (horas)	Trabajo de campo	Tiempo análisis	Pago personal 60 x hora (€)	Kilometraje 0,26*km (€)
Marzo	Pamplona-Bertiz	47	1	2	6	720	12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
	Pamplona-Bertiz	47	1				12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
Abril	Pamplona-Bertiz	47	1	2	6	720	12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
	Pamplona-Bertiz	47	1				12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
Mayo	Pamplona-Bertiz	47	1	2	6	720	12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
	Pamplona-Bertiz	47	1				12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
Sub total		564	12	6	18	2160	152,28
<b>Total</b>		<b>564</b>	<b>36</b>		<b>2312,28</b>		

Fuente: Elaboración propia

Costos para la recogida de muestras con colectores de resinas de intercambio iónico							
		Distancia Km	Tiempo viaje (horas)	Trabajo de campo	Tiempo análisis	Pago personal 60 x hora (€)	Kilometraje 0,26*km (€)
Marzo	Pamplona-Bertiz	47	1	1	6	540	12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
Abril							
Mayo							
	Pamplona-Bertiz	47	1	1	6	540	12,69
	Bertiz-Pamplona	47	1				12,69
Sub total		188	4	2	12	1080	50,76
<b>Total</b>		<b>188</b>	<b>18</b>		<b>1130,76</b>		

Fuente: Elaboración propia

67%	de reducción en km 564 a 188
50%	de reducción en horas 36 a 18
51%	de ahorro económico 2312 a 1130,76

Anexo 3: Precipitación total mensual de la estación de Irurtzun del año 2011 y procedimiento de cálculo de precipitación real para verter agua a los prototipos

Meses	Precipitación total mensual
<b>Marzo</b>	105,6
<b>Abril</b>	27,9
<b>Mayo</b>	35,4
<b>TOTAL</b>	168,9

Fuente: Gobierno de Navarra, 2011

Diámetro de los colectores	20 cm = 0,2m	
$A=\pi r^2$		
Área del colector	0,1x0,1x3,1416	0,03
	168,9	1
	x	0,03
	5,31 Litros por colector	
	6x5,31=31,84	

Anexo 4: Medida de pesos de envases y botes guardados para su análisis correspondiente

Envases grandes: Muestras con adición 6 veces superior a la media (1500 mL/3 a 2 x semana)								
Envases	mL		L					
	Peso envase	Llenado 1	Llenado 2	Llenado 3	Llenado 4	Llenado 5	Llenado 6	Llenado 7
<b>LL3</b>	327	4,98	5,02	4,79	5,07	4,49	4,82	3,88
<b>LL5</b>	329	5,17	5,02	4,79	5,03	5,23	4,65	3,56
<b>LL8</b>	327	5,07	5,16	4,84	5,17	5,19	4,29	3,53
<b>LL9</b>	330	5,13	4,93	4,85	4,98	4,72	4,84	3,77

Envases pequeños: Muestras guardadas de los envases grandes (1500 mL/3 a 2 x semana)														
Envases	mL													
	Bote 1	Mues t. 1	Bote 2	Mues t. 2	Bote 3	Mues t. 3	Bote 4	Muest. 4	Bote 5	Muest. 5	Bote 6	Mues t. 6	Bote 7	Muest. 7
<b>LL3</b>	22,1	267,5	22,0	256,0	21,9	261,5	22,4	247,8	21,1	255,2	20,9	252,3	19,1	215,1
<b>LL5</b>	23,9	259,2	23,6	271,7	23,3	250,8	19,1	253,2	22,7	273,3	22,5	255,4	22,2	212,6
<b>LL8</b>	22,5	264,4	23,0	266,9	21,9	252,8	19,1	253,2	21,0	280,5	21,0	264,8	19,0	223,7
<b>LL9</b>	23,8	262,8	23,1	269,5	21,4	266,2	23,1	251,1	22,6	267,1	21,4	265,7	21,7	207,2

Envases grandes: Muestras de 250 ml (250 ml/2 a 3 veces por semana)			
	mL	L	
Envases	Peso envase	Llenado 1	Llenado 2
LL1	335	5,18	3,62
LL2	304	5,03	3,58
LL4	327	5,06	3,25
LL6	319	5,18	3,84
LL7	324	5,23	3,34

Envases pequeños: Muestras guardadas de los envases grandes (250 ml/2 a 3 veces por semana)				
	mL			
Envases	Bote 1	Muestra 1	Bote 1	Muestra 1
LL1	23,71	245,70	21,02	192,95
LL2	23,14	248,15	20,95	183,90
LL4	22,68	256,27	21,05	206,54
LL6	21,64	247,13	20,94	171,61
LL7	22,72	244,06	20,98	205,90

Anexo 5: Extracción para cationes

Prototipo	Peso del bote sin tapa	Peso bote con extracción
C1X1	20,91	232,54
C1X2	20,92	222,45
C1X3	20,99	228,38
C1X4	20,92	225,03
C2X1	22,41	227,19
C2X2	21,51	225,13
C2X3	22,32	226,28
C2X4	19,02	224,81
C3X1	20,91	229,86
C3X2	20,93	222,57
C3X3	21,50	226,63
C3X4	22,70	227,15
C4X1	21,06	217,93
C4X2	20,95	224,42
C4X3	21,69	226,92
C4X4	19,08	223,69
C5X1	20,92	230,72
C5X2	22,56	225,86
C5X3	19,02	224,68
C5X4	22,29	225,24
C6X1	22,37	223,70
C6X2	20,92	225,43
C6X3	20,96	224,23
C6X4	21,00	226,49

Anexo 6: Extracción para aniones

Prototipo	Peso del bote sin tapa	Peso del bote con extracción
A1X1	20,92	227,00
A1X2	22,70	223,91
A1X3	20,93	224,83
A1X4	20,95	223,42
A2X1	20,96	224,77
A2X2	20,98	210,05
A2X3	20,87	246,02
A2X4	22,49	218,43
A3X1	20,96	229,86
A3X2	20,96	22,57
A3X3	22,23	226,66
A3X4	22,38	227,15
A4X1	22,56	231,72
A4X2	22,35	222,32
A4X3	22,25	223,84
A4X4	19,08	221,78
A5X1	22,33	226,24
A5X2	22,41	219,86
A5X3	21,62	219,68
A5X4	21,41	224,43
A6X1	21,65	223,83
A6X2	21,01	222,39
A6X3	22,38	227,68
A6X4	22,48	225,15

Anexo 7: Concentración, extracción y recuperación de los iones

	C3			C5		
	Concentración	Extracción	Recuperación	Concentración	Extracción	Recuperación
	µg	µg	%	µg	µg	%
<b>Ca</b>	44235,09	26819,25	60,63	90974,30	14387,30	15,81
<b>Na</b>	87231,50	42918,33	49,20	86069,14	33244,04	38,62
<b>K</b>	117243,20	102250,15	87,21	120815,95	64281,75	53,21
<b>Mg</b>	13881,21	8893,91	64,07	14411,79	4341,03	30,12
<b>Fe</b>	552,59	248,87	45,04	708,22	215,72	30,46
<b>Al</b>	239,36	216,63	90,51	266,98	163,38	61,20
<b>Mn</b>	251,44	339,85	135,16	260,57	190,12	72,96
<b>Zn</b>	483,71	231,17	47,79	593,43	174,66	29,43
<b>Cu</b>	57,71	30,87	53,50	69,55	24,09	34,64
<b>Cr</b>	36,12	8,86	24,53	40,82	9,61	23,54
<b>Co</b>	0,91	0,60	65,67	0,94	0,41	43,48

	C3			C5		
	Concentración	Extracción	Recuperación	Concentración	Extracción	Recuperación
	µg	µg	%	µg	µg	%
<b>Ni</b>	7,74	21,36	276,00	9,51	17,35	182,56
<b>As</b>	1,03	1,04	100,93	0,38	0,73	191,42
<b>Cd</b>	0,51	0,63	123,66	0,56	0,68	121,45
<b>Pb</b>	9,13	7,78	85,21	7,38	6,12	82,92
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	20,90	88,03	421,17	61,10	59,50	97,38

	C1			C2			C4		
	Concentración	Extracción	Recuperación	Concentración	Extracción	Recuperación	Concentración	Extracción	Recuperación
	µg	µg	%	µg	µg	%	µg	µg	%
<b>Ca</b>	4865,99	2470,98	50,78	4932,14	4540,32	92,06	3062,70	2340,17	76,41
<b>Na</b>	10906,99	7780,36	71,33	10211,68	10062,48	98,54	11788,58	7322,12	62,11
<b>K</b>	5708,22	4983,52	87,30	7674,43	102250,15	1332,35	4689,64	64281,75	1370,72
<b>Mg</b>	1302,86	643,22	49,37	1342,13	1171,58	87,29	1132,39	804,69	71,06
<b>Fe</b>	83,60	88,29	105,61	80,04	107,99	134,93	69,67	163,69	234,93
<b>Al</b>	51,07	72,78	142,51	47,13	84,28	178,81	31,20	109,89	352,19
<b>Mn</b>	2,39	4,55	190,23	2,07	7,82	377,74	2,12	10,45	493,36
<b>Zn</b>	51,97	33,03	63,56	73,58	42,64	57,95	50,68	61,85	122,04
<b>Cu</b>	4,78	4,66	97,45	6,61	6,79	102,71	4,58	5,79	126,25
<b>Cr</b>	6,01	8,63	143,74	4,67	9,75	209,08	5,82	21,48	369,31
<b>Co</b>	0,16	0,17	108,29	0,13	0,18	138,93	0,07	0,22	301,84
<b>Ni</b>	2,28	7,24	317,74	2,28	7,84	344,26	2,47	9,31	376,84
<b>As</b>	0,07	0,42	645,61	0,05	0,84	1568,86	0,01	0,60	4364,15
<b>Cd</b>	0,16	0,34	215,02	0,09	0,25	292,64	0,07	3,68	5343,85
<b>Pb</b>	0,74	2,72	369,38	0,63	2,80	441,52	0,33	3,63	1099,96
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0,00	11,20		5,85	18,17	310,80	0,00	13,50	