



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RÍO CALERA A
TRAVÉS DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL

HERRERA SEGARRA JIMMY SAUL
INGENIERO QUÍMICO

ROBLES ATIENCE JONATHAN LEONARDO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RÍO
CALERA A TRAVÉS DE HUMEDALES DE FLUJO
SUBSUPERFICIAL

HERRERA SEGARRA JIMMY SAUL
INGENIERO QUÍMICO

ROBLES ATIENCE JONATHAN LEONARDO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RÍO CALERA A TRAVÉS DE
HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL

HERRERA SEGARRA JIMMY SAUL
INGENIERO QUÍMICO

ROBLES ATIENCE JONATHAN LEONARDO
INGENIERO QUÍMICO

FERRER GUTIERREZ JUAN PEDRO

MACHALA, 24 DE SEPTIEMBRE DE 2021

MACHALA
2021

REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RÍO CALERA A TRAVÉS DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL

INFORME DE ORIGINALIDAD

5%

INDICE DE SIMILITUD

5%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

1%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

| | | |
|---|--|------|
| 1 | www.slideshare.net Fuente de Internet | <1 % |
| 2 | idoc.pub Fuente de Internet | <1 % |
| 3 | repositorio.uahurtado.cl Fuente de Internet | <1 % |
| 4 | www.fiq.unl.edu.ar Fuente de Internet | <1 % |
| 5 | documentop.com Fuente de Internet | <1 % |
| 6 | Viviana M. Arteaga-Cortez, Abel Quevedo-Nolasco, David H. del Valle-Paniagua, Martiniano Castro-Popoca et al. "Estado del arte: una revisión actual a los mecanismos que realizan los humedales artificiales para la remoción de nitrógeno y fósforo", Tecnología y ciencias del agua, 2019 Publicación | <1 % |

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, HERRERA SEGARRA JIMMY SAUL y ROBLES ATIENCE JONATHAN LEONARDO, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RÍO CALERA A TRAVÉS DE HUMEDALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 24 de septiembre de 2021



HERRERA SEGARRA JIMMY SAUL
0750202012



ROBLES ATIENCE JONATHAN LEONARDO
0704822345

DEDICATORIA

Con todo cariño y amor dedico mi trabajo de tesis a Dios por darme salud y sabiduría para lograr esta meta, a mi mamá y hermanos por su amor incondicional y por darme ánimos en todo este tiempo, a mi compañero, amigo y futuro ingeniero químico Jonatan Robles porque con su apoyo logramos culminar la presente tesis.

Finalmente, a nuestro tutor, por darnos su apoyo y ayuda durante todo este proceso, también a los docentes que nos transmitieron sus conocimientos durante toda la carrera.

Jimmy Saúl Herrera Segarra

Dedico mi trabajo de tesis a mi querida abuela Rosa Robles que me ha apoyado en todo momento, gracias a ella puedo cumplir una meta más que es finalizar mi carrera universitaria, a mis padres por inculcar en mí valores, principios y enseñarme que incluso la tarea más difícil se puede lograr si se realiza con mucho esfuerzo, dedicación y paciencia. A mis tíos, hermanos y a toda mi familia en general por motivarme y brindarme sus sabios consejos, a mi tutor, docentes, compañeros y amigos que me ayudaron en completar con éxito el presente trabajo investigativo.

Jonathan Leonardo Robles Atience

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradecemos a Dios por otorgarnos la vida, a nuestra familia por brindarnos todo su apoyo incondicional a lo largo de nuestros estudios, este logro no hubiera sido posible sin ellos. Nos gustaría expresar un sincero agradecimiento, especialmente a nuestro tutor de tesis Ing. Juan Ferrer y al Ing. Jefferson Marcheno por la invaluable supervisión, paciencia, conocimiento y experiencia que ayudaron enormemente a la investigación y siempre estuvieron dispuestos a ayudar en todo para culminar nuestro trabajo de titulación. Queremos expresar nuestro más profundo agradecimiento con mucho aprecio a la Dra. Susana Blacio, Dr. Hugo Romero y al Dr. Víctor Hugo González por la orientación brindada y comentarios que fueron de gran ayuda. También, mostrar nuestra gratitud a los docentes de la carrera de Ingeniería Química por compartir sus enseñanzas, consejos y fomentar en nosotros un espíritu de superación para ser excelentes profesionales. Además, agradecer al equipo de investigación de la Universidad de Alicante por su participación y compromiso en este trabajo experimental. Para finalizar, no podemos olvidar en agradecer a nuestros compañeros de clase y amigos por su ayuda durante todo el proceso académico.

Jimmy Herrera y Jonathan Robles

RESUMEN

AUTORES:

Egdo. Jimmy Saúl Herrera Segarra

Egdo. Jonathan Leonardo Robles Atience

TUTOR:

Ing. Quim. Juan Pedro Ferrer Gutierrez, Mgs.

El agua es un recurso vital de gran importancia para los seres vivos. Sin embargo, las industrias generan una alta cantidad de residuos que la contaminan, en especial la minería, que ocasiona un impacto negativo al medio ambiente y a sus recursos hídricos. La contaminación del agua ha aumentado a lo largo de los años, por lo que día a día se realizan innovaciones tecnológicas que se utilizan para reducir estos contaminantes. Uno de los contaminantes principales del mundo presentes en el agua son los metales pesados, debido a los altos niveles de toxicidad. Se han desarrollado diversas tecnologías de tratamiento de agua en todo el mundo, entre las que se encuentran los humedales construidos, caracterizados por la eliminación eficiente de contaminantes a través de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren dentro del humedal. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo primordial evaluar humedales de flujo subsuperficial a escala de laboratorio para la remoción de metales pesados en aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo. El agua utilizada para realizar los respectivos tratamientos procede de diferentes puntos de descarga de relaves mineros al río Calera. Las plantas de procesamiento de minerales se encuentran en las orillas del río que pertenecen al Distrito Minero Zaruma-Portovelo, Provincia de El Oro.

Primeramente, se caracterizaron ocho muestras de agua en época lluviosa y seca en los meses de marzo y junio en términos de metales pesados a lo largo del río Calera. Para determinar las concentraciones iniciales y finales de arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) y cobre (Cu) se empleó la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Estos contaminantes fueron seleccionados para calcular el porcentaje de remoción. Para el diseño y construcción del sistema de tratamiento de aguas contaminadas mediante humedales de flujo subsuperficial se llevó a cabo en la misma área local donde se tomaron las muestras. Se construyeron dos humedales de material

plástico de forma rectangular con las siguientes dimensiones: 0.40 m de largo, 0.20 m de ancho y 0.18 m de alto. Las especies vegetales acuáticas seleccionadas son la *Lemna minor* (Lenteja de agua) y la *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua). Los humedales construidos fueron rellenos con diferentes capas con el fin de aumentar su eficiencia. Como material filtrante, en la primera y quinta capa se relleno con 2.5 cm de arena, la segunda capa con 3 cm de grava, la cuarta capa con 3.5 cm de piedra pómez. Como residuo agroindustrial, en la tercera capa se relleno con 2.5 cm de cáscaras de banano, cascarilla de arroz. El tiempo de residencia hidráulico que se empleo en el sistema de alimentación para los humedales construidos fue de 1.68 y 0.56 días respectivamente. Se utilizó un diseño factorial con tres factores (tipo de especie vegetal, tipo de residuo agroindustrial, tiempo de residencia hidráulico) y dos niveles (bajo, alto), de modo que en total se realizaron ocho experimentos.

Los porcentajes de remoción más altos que se obtuvieron de arsénico, plomo, cadmio y cobre son de 98.81%, 96.25%, 99.51% y 99.47%. Con respecto al plomo, cadmio y cobre, estas remociones se lograron en el primer experimento que contiene la *Lemna minor* (lenteja de agua), que es la especie vegetal, el residuo agroindustrial cascarilla de arroz y un tiempo de residencia hidráulico de 1.68 días. La remoción de arsénico mostrada se logró en el tercer experimento utilizando la especie vegetal *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua), cáscaras de banano como residuo agroindustrial y 0.56 días para el tiempo de residencia hidráulico. Se compararon las concentraciones finales con los límites máximos permisibles establecidos en el TULSMA Libro VI Anexo I. En todos los tratamientos, se consiguió que las concentraciones finales de los metales pesados se encuentren por debajo de los límites y condiciones dispuestas en la normativa. Los resultados que se lograron obtener mostraron que los humedales construidos de flujo subsuperficial son eficientes en la remoción de metales pesados. Se puede concluir que los humedales construidos son una opción rentable y amigable con el medio ambiente. Además, la operación de estos sistemas no requiere electricidad, cuyo elemento principal son las especies vegetales acuáticas, con la ventaja de que son abundantes en la naturaleza. El agua tratada puede cumplir con los límites permisibles requeridos en normativas ambientales.

Palabras claves: Humedales Construidos, Tratamiento, Remoción, Metales Pesados, Medio Ambiente.

ABSTRACT

AUTHORS:

Egdo. Jimmy Saúl Herrera Segarra

Egdo. Jonathan Leonardo Robles Atience

TUTOR:

Ing. Quim. Juan Pedro Ferrer Gutierrez, Mgs.

Water is a vital resource of great importance for living beings. However, industries generate a high amount of waste that pollutes it, especially mining, which has a negative impact on the environment and its water resources. Water pollution has increased over the years, so technological innovations are made every day that are used to reduce these pollutants. Heavy metals are one of the world's main pollutants found in water, because of their high levels of toxicity. A number of water treatment technologies have been developed worldwide, among which are constructed wetlands, characterized by the efficient removal of pollutants through a range of physical processes, chemical and biological, occurring within the wetland. The main objective of this research work is to evaluate subsurface flow wetlands at laboratory scale for the removal of heavy metals in the waters of the Calera River in the Zaruma-Portovelo Mining District. The water used to conduct the respective treatments comes from different mining discharge tailings points to the Calera River. The mineral processing plants are located on the banks of the river belonging to the Zaruma-Portovelo Mining District, Province of El Oro.

First, eight water samples were characterized in the rainy and dry season in the months of March and June in terms of heavy metals along the Calera River. The Inductively coupled plasma mass spectrometry technique was used to determine the initial and final concentrations of arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd) and copper (Cu). These contaminants were selected to calculate the percentage of removal. The design and construction of the treatment system for contaminated water from subsurface flow wetlands were performed in the same local area where samples were taken. Two rectangular-shaped plastic wetlands were constructed with the following dimensions: 0.40 m long, 0.20 m wide and 0.18 m high. The aquatic plant species selected were *Lemna minor* (Duckweed) and *Eichhornia crassipes* (Water hyacinth). The constructed wetlands

were filled with different layers in order to increase their efficiency. As a filtering material, in the first and fifth layers it was filled with 2.5 cm of sand, the second layer with 3 cm of gravel, the fourth layer with 3.5 cm of pumice stone. As agro-industrial waste, in the third layer it was filled with 2.5 cm of banana peels, rice husks. The hydraulic residence time used in the feeding system for the constructed wetlands was 1.68 and 0.56 days respectively. A factorial design was used with three factors (type of plant species, type of agro-industrial waste, hydraulic residence time) and two levels (low, high), so that a total of eight experiments were conducted.

The highest percentages of removal obtained from arsenic, lead, cadmium and copper are 98.81%, 96.25%, 99.51% and 99.47%. With respect to lead, cadmium and copper, these removals were achieved in the first experiment containing the *Lemna minor* (Duckweed), which is the plant species, the agro-industrial rice husk residue and a hydraulic residence time of 1.68 days. The arsenic removal shown was achieved in the third experiment using the plant species *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth), banana peels as agro-industrial waste and 0.56 days for hydraulic residence time. The final concentrations were compared with the maximum allowable limits set out in the TULSMA Book VI Annex 1. In all the treatments, it was achieved that the final concentrations of heavy metals are below the limits and conditions set forth in the regulations. The results obtained showed that constructed subsurface flow wetlands are efficient in removing heavy metals. It can be concluded that constructed wetlands are a cost-effective and environmentally friendly option. In addition, the operation of these systems does not require electricity, the main element of which are aquatic plant species, with the advantage that they are abundant in nature. Treated water can meet the permissible limits required by environmental regulations.

Keywords: Constructed Wetlands, Treatment, Removal, Heavy Metals, Environment.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------|
| DEDICATORIA | I |
| AGRADECIMIENTO | II |
| RESUMEN | III |
| ABSTRACT..... | V |
| ÍNDICE DE TABLAS | X |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XI |
| ÍNDICE DE ANEXOS | XII |
| LISTA DE ABREVIATURAS | XIII |
| CAPÍTULO I | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 2 |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN | 3 |
| 1.3 OBJETIVOS | 4 |
| 1.3.1 Objetivo General | 4 |
| 1.3.2 Objetivos Específicos | 4 |
| CAPÍTULO II | 5 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 2.1 Historia de la Minería en el Ecuador..... | 5 |
| 2.1.1 Actividad minera en la parte alta de El Oro | 5 |
| 2.2 Metales Pesados | 6 |
| 2.2.1 Arsénico (As)..... | 7 |
| 2.2.2 Plomo (Pb)..... | 7 |
| 2.2.3 Cadmio (Cd) | 8 |
| 2.2.4 Cobre (Cu)..... | 8 |

| | |
|--|--------|
| 2.3 Residuos Agroindustriales | 9 |
| 2.3.1 Cáscara de banano | 9 |
| 2.3.2 Cascarilla de arroz | 10 |
| 2.4 Vegetales acuáticos | 10 |
| 2.4.1 <i>Lemna minor</i> | 10 |
| 2.4.2 <i>Eichhornia Crassipes</i> | 11 |
| 2.5 Piedra Pómez..... | 12 |
| 2.6 Humedales construidos | 12 |
| 2.6.1 Clasificación de humedales construidos..... | 13 |
| 2.6.2 Humedales construidos de flujo superficial (HCFS)..... | 14 |
| 2.6.3 Humedales construidos de flujo subsuperficial (HCFSS)..... | 15 |
| 2.6.4 Ventajas y desventajas..... | 17 |
| CAPÍTULO III..... | 18 |
| 3. METODOLOGÍA | 18 |
| 3.1 Tipo de Investigación..... | 18 |
| 3.1.1 Identificación de variables..... | 18 |
| 3.1.2 Variables Independientes..... | 18 |
| 3.1.3 Variable Dependiente | 18 |
| 3.2 Población y Muestra..... | 18 |
| 3.2.1 Población | 18 |
| 3.2.2 Muestra | 18 |
| 3.3 Ubicación de la Investigación | 18 |
| 3.4 Localización de la toma de muestras | 19 |
| 3.5 Materiales, Equipos y Reactivos | 19 |
| 3.5.1 Materiales | 19 |
| 3.5.2 Equipos | 20 |
| 3.5.3 Reactivos | 20 |
| 3.5.4 Otros materiales..... | 20 |
| 3.6 Desarrollo Experimental | 20 |
| 3.6.1 Recolección de muestras de agua | 20 |

| | |
|---|--------|
| 3.6.2 Preparación de la muestra..... | 21 |
| 3.6.3 Análisis de muestras | 21 |
| 3.6.4 Selección de la vegetación..... | 21 |
| 3.6.5 Especificación de las dimensiones del humedal..... | 21 |
| 3.6.6 Estructura del humedal | 23 |
| 3.7 Diseño factorial experimental | 24 |
| 3.8 Ecuación para determinar el porcentaje de remoción de metales pesados..... | 25 |
| CAPÍTULO IV | 26 |
| 4. RESULTADOS | 26 |
| 4.1 Caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca..... | 26 |
| 4.2 Tratamientos a escala de laboratorio con humedales construidos de las aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo | 28 |
| 4.2.1 Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu..... | 28 |
| 4.2.2 Superficie de respuesta para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu..... | 30 |
| 4.2.3 Análisis de ANOVA para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu..... | 31 |
| 4.3 Comparación de los valores obtenidos del agua tratada por el humedal construido con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental del Ecuador | 32 |
| CAPÍTULO V | 36 |
| 5. CONCLUSIONES | 36 |
| CAPÍTULO VI | 37 |
| 6. RECOMENDACIONES..... | 37 |
| BIBLIOGRAFÍA | 38 |
| ANEXOS | 47 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Comparación de humedales construidos de flujo superficial y subsuperficial. | 17 |
| Tabla 2. Consideraciones del diseño de humedales construidos. | 23 |
| Tabla 3. Capas seleccionadas para la construcción del humedal. | 23 |
| Tabla 4. Factores y Niveles para el diseño factorial. | 24 |
| Tabla 5. Diseño factorial 2 al cubo | 24 |
| Tabla 6. Caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca..... | 26 |
| Tabla 7. Límites máximos permisibles para descargas en cuerpos de agua fría o dulce y criterios de calidad de acuerdo a su uso..... | 32 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Etapas para extracción de minerales. | 6 |
| Figura 2. Residuos de cáscara de banano. | 9 |
| Figura. 3 Cascarilla de arroz..... | 10 |
| Figura 4. Morfología de la <i>Lemna minor</i> | 11 |
| Figura 5. Morfología de la <i>Eichhornia Crassipes</i> | 11 |
| Figura 6. Humedales construidos. | 13 |
| Figura 7. Clasificación de humedales construidos dependiendo de las características del flujo hidráulico..... | 14 |
| Figura 8. Clasificación de humedales construidos según el tipo de planta. | 14 |
| Figura 9. Humedal construido de flujo superficial. | 15 |
| Figura 10. Humedal construido de flujo subsuperficial horizontal. | 16 |
| Figura 11. Humedal construido de flujo subsuperficial vertical..... | 16 |
| Figura 12. Puntos de muestreo en río Calera. | 19 |
| Figura 13. Diagrama de Barras para la caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca..... | 27 |
| Figura 14. Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de As (I) y Pb (II). | 28 |
| Figura 15. Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de Cd (III) y Cu (IV). | 29 |
| Figura 16. Superficie de respuesta para porcentaje de remoción de As (I), Pb (II), Cd (III) y Cu (IV). | 30 |
| Figura 17. Análisis de varianza para porcentaje de remoción de As (I), Pb (II), Cd (III) y Cu (IV)..... | 31 |
| Figura 18. Diagrama de barra de comparación de los valores obtenidos del agua tratada con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental del Ecuador. | 34 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| Anexo 1. Toma de muestra aleatoria de agua en río Calera. | 47 |
| Anexo 2. Perforaciones hechas en estanques de polietileno y la conexión de tubería para tomar las muestras de agua. | 48 |
| Anexo 3. Llenado de los humedales construidos con una capa de arena y grava. | 49 |
| Anexo 4. Llenado de los humedales construidos con una capa de cascarilla de arroz y piedra pómez. | 50 |
| Anexo 5. Muestras de agua recolectadas durante el tratamiento. | 51 |
| Anexo 6. Acidificación y medición de pH en muestras de agua. | 52 |
| Anexo 7. Trasplantación de especies vegetales <i>Lemna minor</i> y <i>Eichhornia crassipes</i> a los humedales construidos. | 53 |
| Anexo 8. Sistema de tratamiento para remover metales pesados en humedales construidos de flujo subsuperficial a escala de laboratorio. | 54 |
| Anexo 9. Certificado de análisis de metales pesados en muestras de agua del río Calera realizado en el laboratorio de análisis de aguas del centro de investigaciones de la Universidad de Alicante. | 55 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------|---|
| As | Arsénico |
| Pb | Plomo |
| Cd | Cadmio |
| Cu | Cobre |
| HNO ₃ | Ácido Nítrico |
| PPM | Partes por millón |
| HC | Humedal construido |
| HCFS | Humedal construido de flujo superficial |
| HCFSS | Humedal construido de flujo subsuperficial |
| ICP-MS | Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente |
| TRH | Tiempo de residencia hidráulico |
| TULSMA Ambiente | Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente |
| LMP | Límite máximo permisible |
| SADCO | South American Development Company |
| FAO la Agricultura | La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura |
| CIIC | Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer |
| EDAR | Estación Depuradora de Aguas Residuales |

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La explotación minera en el Ecuador es una actividad que se ha realizado desde el siglo XVI, en el transcurso de los años no se ha desarrollado una adecuada práctica de la explotación de los minerales¹. El Distrito Minero Zaruma-Portovelo, localizado en la provincia de El Oro, es conocido como una zona con un gran potencial minero, alrededor del 80% de la localidad depende de la actividad minera². La minería es una de las fuentes principales económicas que originan beneficios y rentabilidad al país. Sin embargo, uno de los problemas más comunes entre la comunidad es la falta de conocimiento y conciencia sobre la explotación de metales, este proceso, asociado a la falta de monitoreo permanente, ausencia de prácticas de manejo de residuos, ausencia de políticas nacionales y el mal uso de sustancias químicas, produce una inestabilidad al ecosistema³. La formación de relaves durante y después de las actividades mineras es comúnmente caracterizado por una alta concentración de metales pesados tóxicos, que afectan al ecosistema acuático, donde se vuelven más visibles con el tiempo⁴. Estos contaminantes generan un impacto negativo a la biodiversidad, que son particularmente tóxicos desde el punto de vista ecológico. A diferencia de las sustancias orgánicas, los metales pesados son esencialmente no biodegradables, por lo tanto se acumulan en el medio ambiente, así mismo, es posible que se encuentren en concentraciones muy elevadas sobrepasando los límites permisibles establecidos en normas ambientales⁵. Los efectos al medio ambiente por la falta de un tratamiento adecuado pueden contaminar a la flora y fauna del lugar, así como las aguas superficiales de lagos, ríos, aguas subterráneas y al suelo⁶.

Para reducir los problemas ambientales es importante realizar tratamientos en aguas contaminadas, la cual se propone emplear la fitorremediación, este método puede llevarse a cabo con el uso de humedales construidos de flujo subsuperficial como una alternativa para la remoción de metales pesados en aguas del río Calera⁷, son sistemas compuestos en la que ocurren una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos⁸, se han utilizado para tratar aguas residuales que son producto de diferentes actividades industriales, como la agrícola, doméstica y minera, siendo una solución respetuosa con el medio ambiente, beneficiando a pequeñas mineras⁹.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación a causa de los metales pesados es una preocupación mundial debido a los riesgos para la salud. A pesar de que algunos metales son necesarios e importantes para la vida, otros pueden ser dañinos para el hombre, animales, plantas y microorganismos a niveles tóxicos¹⁰. Los impactos ambientales que ocasiona la minería, a causa de que generan toneladas de residuos que contienen metales pesados, contaminan recursos hídricos superficiales y subterráneos del cantón Zaruma-Portovelo, lo cual es una amenaza principalmente para la salud de los habitantes y estas fuentes de agua dejan de ser aptas para el consumo humano³. Por otro lado, los campos de cultivo utilizados por la población local están en riesgo ecológico asociado con la producción agrícola en suelos contaminados por las actividades de la industria de extracción y procesamiento de minerales metálicos¹¹.

La contaminación del río Calera por la labor minera en el área Zaruma-Portovelo se produce porque las plantas de procesamiento de minerales están situadas al borde del mismo, donde se lleva a cabo los procesos de extracción del mineral, desde la reducción hasta la etapa de lixiviación, los desechos que se producen crean relaves que son eliminados al río y estos se encuentran cargados de metales pesados que ocasiona una contaminación hídrica¹², es por ello que se busca alternativas para el tratamiento en aguas de río, como son el uso de humedales de flujo subsuperficial para mitigar el impacto que ocasiona la minería, puesto que el agua de este río es utilizada por los habitantes del sector en la agricultura, actividades recreativas y consumo doméstico. La presencia de altos niveles de metales pesados como arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) y otros, se van a acumulando en el organismo, estos pueden desencadenar diversas intoxicaciones que causan daños irreparables a la salud humana, tan graves como el cáncer e inclusive la muerte. En diferentes regiones de la provincia de El Oro son frecuentes los reportes de contaminación por metales pesados en las fuentes hídricas¹³.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La contaminación por metales pesados a causa de la actividad minera en la parte Sur del Ecuador en la provincia de El Oro Zaruma-Portovelo está causando que las pequeñas y medianas mineras contaminen las aguas del río Calera provocando un impacto hacia el medio ambiente¹². Las afectaciones por la contaminación minera se dan en el río que se encuentra cerca de las plantas de beneficio, debido a que acoge los residuos mineros que son vertidos ya sea directa o indirectamente¹⁴. Las tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados presentes en los efluentes contaminados son principalmente procesos fisicoquímicos e incluyen coagulación-precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, filtración por membranas, entre otras. Sin embargo, generan lodos que pueden representar un riesgo para la salud ambiental, en cambio, las tecnologías biológicas son económicas, rentables y no son una fuente de desechos secundarios¹⁵.

Desde la antigüedad, los humedales naturales se han utilizado como receptores de aguas residuales. El siglo XX trajo consigo el desarrollo de humedales construidos, diseñados para optimizar los procesos que ocurren naturalmente en la vegetación del humedal para aumentar la eficiencia del sistema en el tratamiento del agua. Esta tecnología se introdujo en el año de 1970, que ha ido creciendo en uso desde entonces debido a su eficiencia, bajos costos de instalación y mantenimiento, también es un sistema ecológico cerrado que se renueva a sí mismo. El 13 de abril de 2021 el Ministerio de Producción, Comercio Exterior, Inversiones y Pescas comunicó la publicación del libro blanco de economía circular de Ecuador¹⁶, donde se menciona a la minería como uno de los principales sectores productivos que se busca implementar este modelo de economía, es por ello que el uso de los humedales construidos es una alternativa para el tratamiento de aguas residuales y una buena opción, puesto que se lo realiza in situ, usando vegetación (*Lemna minor*, *Eichhornia Crassipes*) y residuos orgánicos (cáscara de banano, cascarilla de arroz) propios de la zona, es de fácil construcción. Además, las condiciones son ideales, ya que se posee disponibilidad de tierras y un clima adecuado¹⁷. El presente trabajo experimental tiene como objetivo evaluar la eficiencia de humedales de flujo subsuperficial a escala de laboratorio para la remoción de metales pesados en aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

- Evaluar humedales de flujo subsuperficial a escala de laboratorio para la remoción de metales pesados en aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar aguas del río Calera en términos de concentración de metales pesados en época seca y lluviosa.
- Realizar tratamientos a escala de laboratorio con humedales construidos de las aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo.
- Comparar los valores obtenidos del agua tratada por el humedal construido con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental del Ecuador.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Historia de la Minería en el Ecuador

Las actividades mineras que en la actualidad se realizan en Ecuador, se originan de los procedimientos que se han desarrollado desde el siglo XVI, en la zona Zaruma-Portovelo. Antes que los españoles establecieran la población Zaruma, los Incas ya efectuaban la procedencia del oro en los años de 1549. La extracción de oro se activó cuando la empresa minera de Estados Unidos South American Development Company (SADCO), logró tomar el control de los depósitos principales de oro en el distrito en 1897. A mediados del siglo XX, con la salida de SADCO se fundó la compañía Industrial Minera Asociada (CIMA) que funcionó hasta 1970, debido a que su producción decayó y cerró la mina¹.

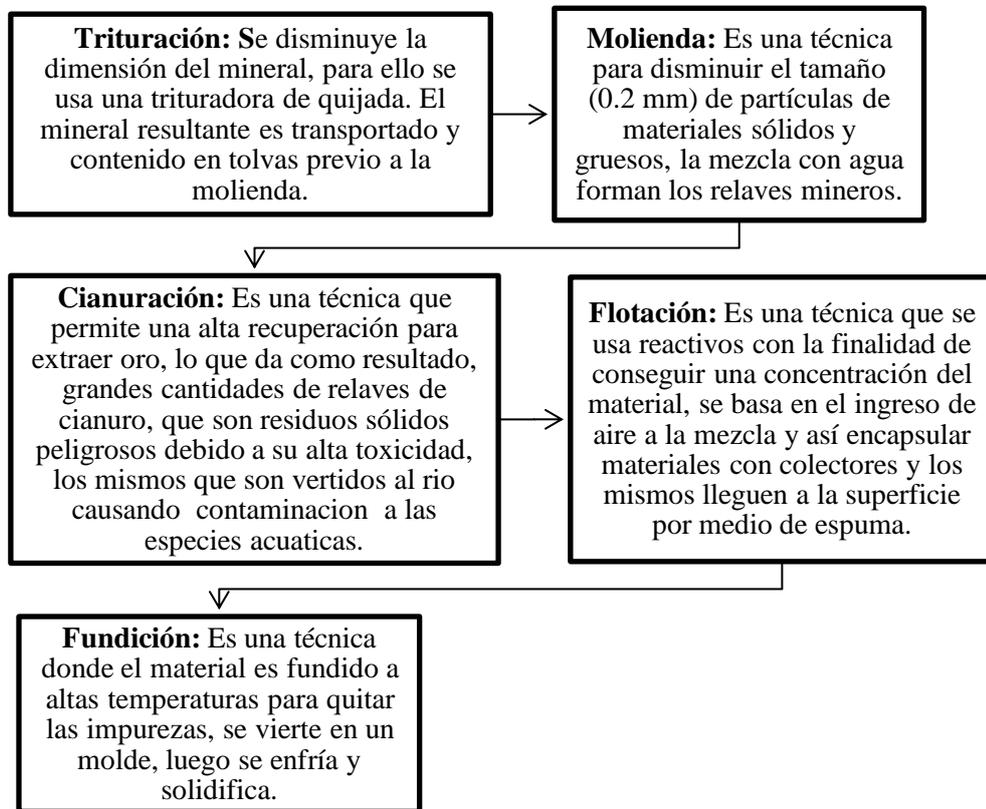
Hoy en día Ecuador está desarrollando la minería a gran escala de forma sustentable, cumpliendo con los estándares ambientales y sociales, a pesar de ello aún se da la pequeña minería y la artesanal con muy poca vigilancia y control de parte del gobierno, aunque este tipo de minería crea empleos, la mayor parte de la misma afecta el entorno por falta de adecuadas técnicas y procedimientos en las minas.

2.1.1 Actividad minera en la parte alta de El Oro

El desarrollo socioeconómico en países emergentes como Ecuador depende en gran medida de los hidrocarburos y los recursos mineros. Esta situación ha creado una necesidad de la construcción de infraestructuras estratégicas, que frecuentemente es un tema clave para su desarrollo sostenible. Estos proyectos de construcción necesitan a su vez, que se analice rápidamente grandes extensiones de territorio para obtener datos geotécnicos rigurosos. La industria minera es muy sensible a los cambios en los mercados financieros y, por ejemplo, a causa del reciente incremento en la demanda de minerales metálicos, los sitios mineros que fueron cerrados hace 50 años ahora están siendo reabiertos. Este es el caso del Distrito Minero Zaruma-Portovelo, en la provincia de El Oro, Ecuador donde la minería de oro artesanal y de pequeña escala ha crecido grandemente durante la última década. La capacidad de productividad de los centros de procesamiento situados a lo largo de los ríos Calera y Amarillo han aumentado, y más de 90 centros de procesamiento ahora producen cerca de 5.000 toneladas de relaves. La escala actual de esta industria minera artesanal, y las predicciones para su crecimiento

futuro, hicieron que se debiera construir una presa de relaves para minimizar el impacto de los desechos mineros en las aguas del río Amarillo para hacer la industria más sustentable¹⁸. Las diferentes etapas para la extracción de minerales tales como: plata, oro y cobre se describen en la figura 1.

Figura 1. Etapas para extracción de minerales.



Fuente:¹⁹

2.2 Metales Pesados

Los metales pesados son sustancias naturales que existen en el medio ambiente en niveles bajos. El término "Pesado" se refiere comúnmente a una densidad superior a 4 g cm^{-3} y peso atómico mayor a 20, mientras que el término "Metales" implica un elemento puro o una aleación de elementos metálicos²⁰. Se hace referencia a los metales pesados como cualquier elemento metálico de alta densidad que sea venenoso o tóxico, incluso en concentraciones muy bajas, esto son el mercurio (Hg), arsénico (As), cromo (Cr), plomo (Pb) cadmio (Cd), y se utilizan ampliamente en la agricultura, en procesos químicos e industriales. Estos metales tienen efectos tóxicos en los organismos vivos, incluidos los animales, los seres humanos y las plantas, persisten en el medio ambiente, ya que no

pueden degradarse²¹. En Ecuador, muchos ecosistemas se ven afectados por actividades industriales como la minería, los metales pesados son fácilmente transportados a las zonas costeras en forma de materia en suspensión a través de los ríos como principal medio de transporte, causando una grave contaminación ambiental²².

2.2.1 Arsénico (As)

El arsénico (As) es un metal pesado con una toxicidad muy alta, se encuentra de manera natural en el suelo y en rocas. La actividad minera conduce al aumento en las concentraciones, por esta razón en la mayoría de países existen valores por encima del límite establecido con una concentración promedio de 0,01 mg / L para el agua potable. Este elemento ingresa en la cadena alimentaria especialmente por beber agua con alto contenido de As y por el consumo de alimentos cultivados con agua contaminada. Las formas de alimentos más tóxicas son el arsénico inorgánico (III) y (V), que están incluidos en la lista de carcinógenos para los humanos por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC)²³.

En el ser humano la exposición a altos niveles de arsénico (As) puede causar una variedad de problemas de salud agudos y crónicos, como cáncer de piel, pulmón, hígado, riñón y afectar negativamente al sistema cardiovascular, neurológico y respiratorio²⁴. Incluso puede causar problemas de fertilidad que afecten a órganos del sistema reproductivo. Además, puede provocar a corto plazo calambres musculares, problemas gastrointestinales, lesiones en manos y pies²⁵. La toxicidad del arsénico no solo causa serios problemas de salud, sino que también presenta una grave amenaza para la seguridad alimentaria. Los granos de arroz, trigo, cebada y maíz son las principales fuentes de arsénico. Más de 3.500 millones de personas en todo el mundo dependen del arroz como alimento básico, que lo convierte en un riesgo de intoxicación por arsénico en la cadena alimentaria²⁶.

2.2.2 Plomo (Pb)

El plomo es un elemento que se halla de manera natural en la corteza terrestre, aire, agua y suelo. Esto se debe a las propiedades y características que presenta, al plomo se lo ha usado en distintos productos manufacturados que se han convertido en principales fuentes de contaminación, como el uso del plomo en la gasolina, pinturas, cerámica, soldaduras, aviones, maquinaria agrícola, armaduras para máquinas de rayos X, entre otros. El plomo es un contaminante ambiental y no biodegradable²⁷, es uno de los metales pesados más

tóxicos que origina una alta influencia en la salud humana al ingresar y acumularse en la cadena alimentaria, también ha sido preocupación conjuntamente por los ambientalistas y científicos. En los seres humanos, el plomo daña el sistema nervioso central, riñón y causa fertilidad, la acumulación de plomo afecta el crecimiento de las plantas, como a las semillas de germinación y maduración de frutos, limita el desarrollo de la agricultura²⁸.

2.2.3 Cadmio (Cd)

El cadmio se genera como un producto derivado en el proceso metalúrgico del zinc y plomo, partiendo del sulfuro de cadmio, donde se forma el óxido de cadmio, el cual es una composición altamente tóxica. También es contaminante en el medio ambiente desde la etapa de fundición hasta la refinación, otra forma de contaminar es porque tiene varias aplicaciones industriales, por ejemplo los pigmentos en pinturas, vidrios, tintas de impresión y caucho²⁹. El cadmio es uno de los metales más tóxicos para la humanidad, plantas y animales. Las actividades industriales, como la minería, el uso de fertilizantes y agroquímicos han incrementado la existencia de cadmio en el suelo. El ingreso de cadmio en la cadena alimentaria es suministrado por el metal de alta movilidad en el suelo y plantas, a su vez causa la disminución de nutrientes, debido que la comida es la primordial vía de exposición humana a los contaminantes, la alta movilidad del cadmio es una amenaza para los alimentos y personas, puesto que puede generar daños como alteraciones enzimáticas, renal, respiratorio y digestivo³⁰.

2.2.4 Cobre (Cu)

El cobre es un elemento metálico maleable, es buen conductor de calor y electricidad, resiste a la corrosión y es antimicrobiano. Se origina de manera natural en la corteza terrestre. Se lo puede hallar en yacimientos de sulfuros (calcopirita, bornita), en yacimientos de carbonato (azurita, malaquita) y en el cobre puro³¹. Es un metal que es utilizado en varias industrias, que van desde la construcción civil hasta insumos agrícolas. Su uso excesivo ha generado una cantidad considerable de contaminación que principalmente termina en cuerpos de agua³². Al sulfato de cobre se lo utiliza en la alimentación animal como pesticidas, las sales de cobre presentan efectos fungicidas, al exponerse a la ingestión del sulfato de cobre puede causar necrosis hepática y muerte¹³. El cobre tiene variedades de aplicaciones como por ejemplo en la industria automotriz, máquinas industriales, joyería, instrumentos de cocina, equipos eléctricos, conservantes de madera, en la acuicultura se lo usa en forma de sulfato de cobre³³.

2.3 Residuos Agroindustriales

2.3.1 Cáscara de banano

El banano es una de las plantaciones más importantes del mundo, cultivado en más de 130 países. Los diez principales países productores de banano del mundo en 2012 fueron India, China, Uganda, Filipinas, Ecuador, Brasil, Indonesia, Colombia, Camerún y Ghana. La producción mundial total de banano durante 2012 fue de aproximadamente 139.2 millones de toneladas. Algunos grupos de investigación han usado las cáscaras y tallos de banano crudos, que son tratados químicamente para la eliminación de sustancias tóxicas pesadas³⁴. La cáscara de banano maduro es el material lignocelulósico, que representa cerca del 40 % del peso total de la fruta. Está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, pero su composición varía con el origen del material³⁵. Las cáscaras de banano son capaces de purgar las aguas que contengan metales pesados de una forma eficiente y económica, debido que contiene grandes cantidades de moléculas con carga negativa como son el hidroxilo y carboxilo de pectina, estas moléculas tienen la capacidad de atraer la carga positiva de los metales pesados³⁶. La manera en la que la cáscara de banano adsorbe los metales es la fisisorción, dado que la especie adsorbida mantiene su naturaleza química³⁷.

Figura 2. Residuos de cáscara de banano.

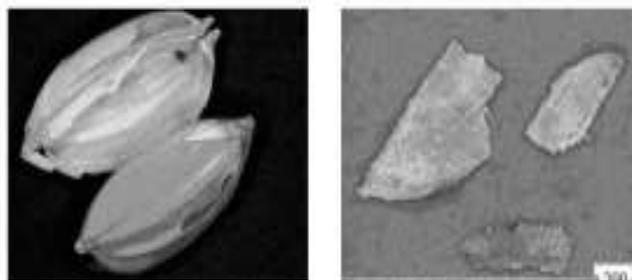


Fuente:³⁵

2.3.2 Cascarilla de arroz

La producción a nivel mundial de arroz en el año 2017 ha sido aproximadamente de 759.6 millones de toneladas, 503.9 millones de toneladas es arroz procesado, de las cuales la cascarilla representa un 33% de la producción total de arroz³⁸. La cascarilla de arroz de nombre científico *Oryza sativa*, es un tejido vegetal lignocelulósico formado aproximadamente por un 85% de materia orgánica, por las características que presenta, se lo considera como residuo agroindustrial, material factible, asequible para la remoción de distintos contaminantes como tintes y metales pesados³⁹. La gran capacidad de absorción que posee la cascarilla de arroz, es en virtud a la naturaleza de sus componentes (celulosa, hemicelulosa, lignina) y ciertas proteínas que permiten porcentajes de remoción hasta del 80% de metales pesados⁴⁰.

Figura. 3 Cascarilla de arroz.



Fuente:⁴¹

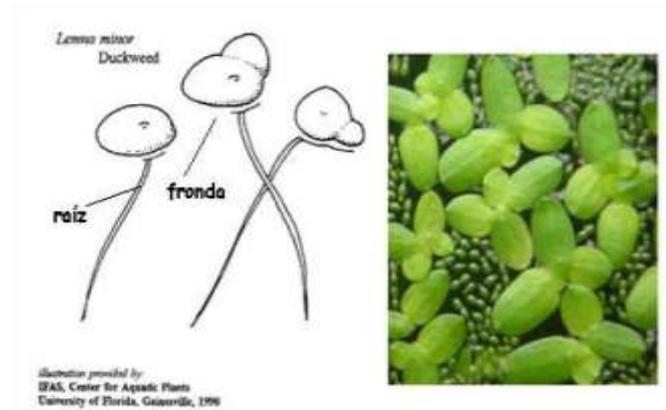
2.4 Vegetales acuáticos

2.4.1 *Lemna minor*

Lemna minor también se la conoce como la lenteja de agua, es un tipo de planta flotante acuática, la misma que se puede trasladar efectivamente por las superficies de agua a causa de la acción del viento, este tipo de planta acuática tiene un nivel alto de rendimiento, una alta eficiencia en remover nutrientes y contaminantes, también una elevada predominancia en desfavorables estados, es por ello que es usada para los sistemas de descontaminación de aguas. La lenteja de agua ha mostrado una gran capacidad para la fitorremediación de contaminantes orgánicos, metales pesados, agroquímicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, desechos radiactivos, nanomateriales, hidrocarburos, tintes, toxinas y contaminantes relacionados⁴². Su estructura es sencilla, su altura se encuentra entre 0.1 y 2 cm, no tiene un tallo separado de las hojas, este tipo de plantas acuáticas, pueden soportar temperaturas

entre 25 a 31 °C, también pueden tolerar temperaturas de 0 °C en un lapso de tiempo corto⁴³. La lenteja de agua puede soportar como pH óptimo de 4.5 y 7.5⁴⁴.

Figura 4. Morfología de la *Lemna minor*.

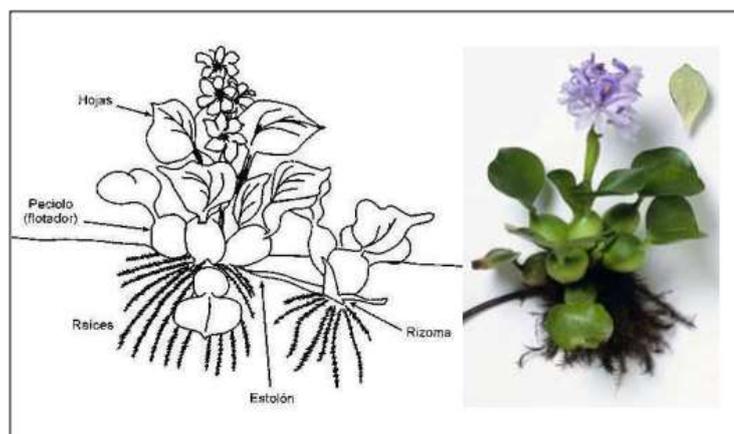


Fuente:⁴³

2.4.2 *Eichhornia Crassipes*

La *Eichhornia Crassipes* o conocida como jacinto de agua, es una planta acuática flotante muy utilizada para tratar las aguas residuales, a través de sus raíces las mismas que tienen microorganismos que ayudan a remover compuestos orgánicos, disminuyendo la cantidad de la DBO5, DQO y sólidos suspendidos del agua residual, tiene un gran potencial para la retención de metales pesados como el cadmio y mercurio plomo. La absorción se da en la etapa de crecimiento⁴⁵. Este tipo de planta acuática tiene la capacidad de duplicar su tamaño en un tiempo de 10 días a 8 meses, es capaz de reproducir 70000 hijas, y puede llegar a medir entre 0.5 y 1.2 metros⁴⁶.

Figura 5. Morfología de la *Eichhornia Crassipes*.



Fuente:⁴³

2.5 Piedra Pómez

La piedra pómez es una piedra que se origina de los volcanes, tiene un alto nivel de porosidad, está compuesto primordialmente de sílice y alúmina, la terminación de piedra pómez hace referencia a piedras porosas. Este tipo de piedra se la valora como un excelente absorbente por las características que presenta, como la resistencia, que lo hace bueno para ser usado como biofiltro⁴⁷. La piedra pómez presenta ciertas propiedades y características, la gran cantidad de células cerradas y poros que deja como resultado una porosidad con una estabilidad de grano al mismo tiempo. Esta porosidad posibilita la absorción y retención del agua, además de hacerla ligera, otorgarle condiciones propias y específicas, principalmente para el filtrado de productos de elaboración industrial⁴⁸. La piedra pómez, tiene varias aplicaciones, usos como por ejemplo en la industria textil en el área de lavado de telas, como filtrador para el tratamiento de aguas servidas, también en la elaboración de polvos abrasivos para la cosmetología, odontología y varios procesos químicos⁴⁹.

2.6 Humedales construidos

Los humedales construidos (HC) son sistemas de ingeniería que permiten simular los procesos que se dan en humedales naturales y eliminan los contaminantes de las aguas residuales⁵⁰. Los humedales naturales son todas aquellas áreas que se inundan temporal o permanentemente por agua dulce o salada, estancada o fluida, y presenta una vegetación que puede adaptarse a condiciones propias del lugar⁵¹, también incluye extensiones de agua de mar, donde la profundidad no supere los seis metros en marea baja. Los humedales retienen el sedimento y reducen la contaminación, debido a esto, se les llama riñones naturales⁶. Se han empleado anteriormente para el tratamiento de una gran variedad de efluentes domésticos, agrícolas e industriales, especialmente para pequeñas comunidades, puesto que es una unidad de tratamiento de bajo costo⁵². Las pruebas preliminares orientadas a tratar aguas residuales se observan por primera vez en 1953, cuando el Dr. Seidel descubrió que la caña podía eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos. El primer humedal construido se creó y aplicó en 1974 en Alemania. Desde entonces, los HC fueron considerados cada vez más como una tecnología eficiente y factible⁵³.

Figura 6. Humedales construidos.



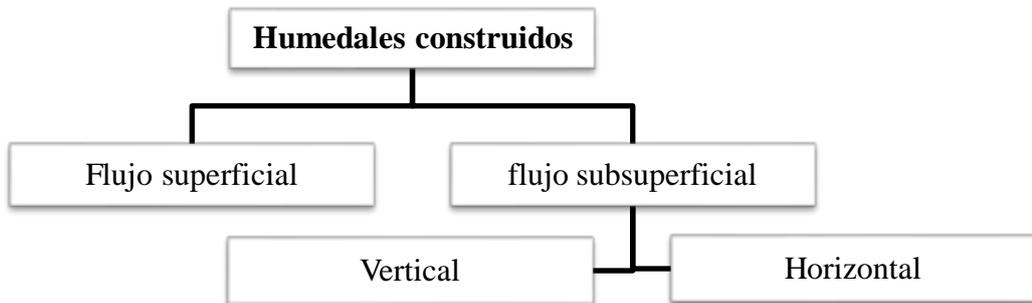
Fuente:⁵⁴

El mecanismo para la remoción de contaminantes en humedales construidos se aplica procesos que utiliza la naturaleza para depurar aguas residuales, mediante tratamientos físicos, químicos y biológicos que se integran en el suelo, agua, vegetación, microorganismos y el aire atmosférico formando un ecosistema equilibrado, dando como resultado procesos de filtración, sedimentación, degradación biológica, absorción y fotosíntesis, en consecuencia, la mejora de la calidad del agua⁵⁴. Los humedales construidos generalmente están sellados para evitar la filtración incontrolada de agua, la mayoría de los sistemas utilizan plástico. Para evitar daños en el revestimiento por partículas de material de filtración, se usa comúnmente geotextil para cubrir el revestimiento de plástico⁵⁵. Para lograr un mejor funcionamiento se pueden utilizar varios tipos de medios como piedras, gravas, arena, piedra caliza, piedra pómez, ladrillos reciclados, bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz, fibra de coco, aserrín, carbón, entre otros⁵⁶.

2.6.1 Clasificación de humedales construidos

Los humedales construidos se clasifican dependiendo de las características del flujo hidráulico, son de dos tipos, humedales construidos de flujo superficial (HCFS), en los que el agua fluye expuesta a la atmósfera, y humedales construidos de flujo subsuperficial (HCFSS), donde el agua circula a través de un material de soporte, por lo regular es grava. Dentro de los HCFSS es posible distinguir en término de dirección de flujo horizontal o vertical⁵⁷.

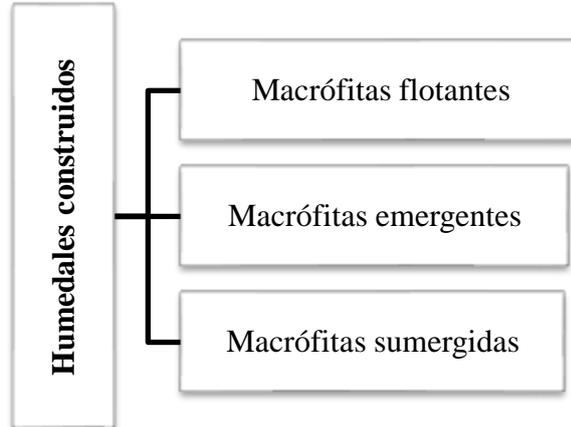
Figura 7. Clasificación de humedales construidos dependiendo de las características del flujo hidráulico.



Fuente: Elaboración propia

De igual manera, los HC pueden clasificarse según la forma de vida de las plantas acuáticas o macrófitas dominantes, se dividen en macrófitas flotantes como lenteja de agua (*Lemna minor*), jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), macrófitas emergentes como totora (*Thypha latifolia*), carrizos (*Phragmites australis*) y macrófitas sumergidas como litorela (*Littorella uniflora*), rizos de agua (*Potamogeton crispus*), entre otras⁵⁸.

Figura 8. Clasificación de humedales construidos según el tipo de planta.



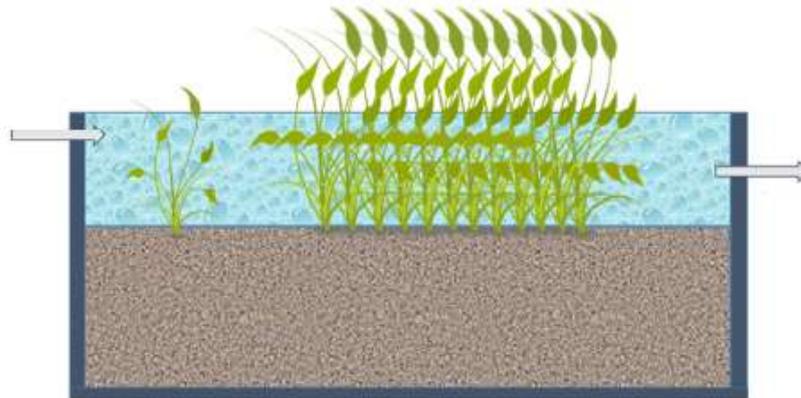
Fuente: Elaboración propia

2.6.2 Humedales construidos de flujo superficial (HCFS)

Los HCFS consisten en una cuenca poco profunda, con suelo u otro medio adecuado para sostener las raíces cuando se usan macrófitas enraizadas, favorecer el crecimiento de la vegetación y una estructura de control de agua⁵⁵. En el flujo superficial, el agua fluye por encima del medio de soporte, es decir, sobre la superficie, es común para realizar un tratamiento secundario⁵⁷. Se desarrollaron por primera vez en Hungría en 1968. Tiene

una eficiencia media de eliminación de metales traza (53% de hierro, 45% de cobre, 52% de zinc y 52% de plomo), DBO y DQO (50% - 60%), TSS (70% - 80%) y nitrógeno (50% - 65%). Es útil para la protección contra inundaciones y el control de la erosión costera⁵⁶, están diseñados para cargas superficiales bajas con profundidad de 0.5 a 0.9 m, constan de zanjas de 3 m de ancho y 100 m de largo⁵¹.

Figura 9. Humedal construido de flujo superficial.



Fuente:⁵⁶

2.6.3 Humedales construidos de flujo subsuperficial (HCFSS)

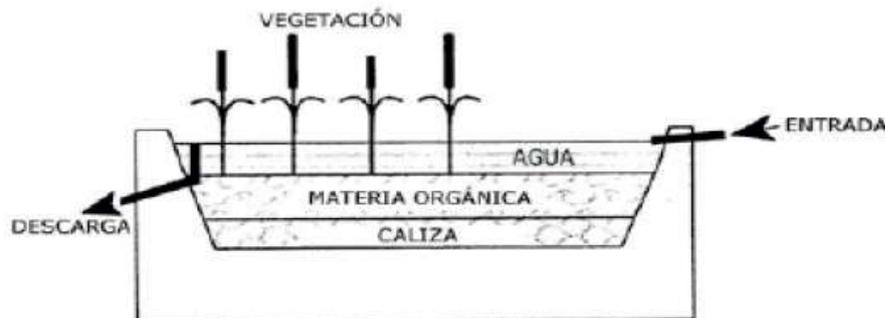
Los HCFSS se han utilizado ampliamente para el tratamiento adicional de efluentes de una EDAR secundarias por su operación simple y de bajo costo⁵⁹. El sistema de flujo subsuperficial son estanques donde se aplican materiales porosos y se puede utilizar piedra caliza, piedra pómez, arena, grava u otro tipo material que se use como medio filtrante⁵¹, donde la altitud del agua se conserva bajo la superficie del lecho que fluye a través de un sistema de filtración de manera horizontal o verticalmente⁵³. Para la implementación, se requiere un área más pequeña que el humedal de flujo superficial, no expone el flujo de aguas residuales al medio ambiente, lo que reduce las posibilidades de contacto humano o animal, lo cual permite prevenir la proliferación de insectos, así como la liberación de malos olores. Además, el humedal de flujo subsuperficial es más eficiente⁵⁷.

2.6.3.1 Humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal (HCFSSH)

El sistema de humedales de flujo horizontal consiste en un lecho rectangular plantado con macrófitas y revestido con una membrana impermeable, en donde el efluente se introduce en una entrada y pasa lentamente por un medio filtrante debajo de la superficie del lecho en un recorrido más o menos horizontal hasta llegar a la salida donde se recoge.

Cantidades excesivas de sólidos en suspensión pueden obstruir el lecho del filtro y diferentes tipos de aguas residuales pueden requerir diferentes tipos de pretratamiento⁵⁵. Los HCFSSH son eficientes para la eliminación de contaminantes como DBO, DQO, nitrógeno amoniacal, fosfato, SST y metales pesados, también se pueden utilizar para tratar diferentes tipos de aguas residuales, es decir, residuos industriales, residuos agrícolas, residuos de minas, y requiere más terreno que los humedales de flujo vertical⁵⁶.

Figura 10. Humedal construido de flujo subsuperficial horizontal.

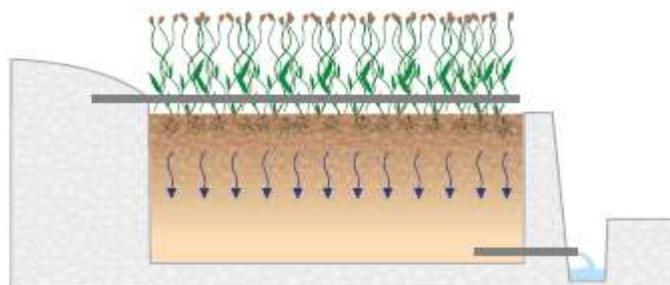


Fuente: ⁶

2.6.3.2 Humedales construidos de flujo subsuperficial vertical (HCFSSV)

Los humedales de flujo vertical se introdujeron en 1960, pero no se difundieron tan rápidamente como el flujo horizontal. Sin embargo, la eliminación del nitrógeno amoniacal en 1990 revivió este tipo de humedal⁵⁵. En los sistemas de flujo vertical, las aguas residuales se sumergen desde la parte superior del humedal y se drenan gradualmente desde la parte inferior hasta la profundidad del medio. El agua residual fluye verticalmente atravesando todas las capas del lecho⁵⁶. Los HCFSSV son más adecuados para climas fríos y en áreas montañosas donde el espacio es escaso, debido a la falta de agua superficial⁹.

Figura 11. Humedal construido de flujo subsuperficial vertical.



Fuente: ⁵⁸

2.6.4 Ventajas y desventajas

Los humedales construidos tienen mayores ventajas técnicas, económicas, sociales y estéticas frente a los procesos tradicionales de tratamiento de aguas residuales, que proporcionan agua tratada de buena calidad, de acuerdo a la normativa vigente. Los costos de aplicación, operación y mantenimiento son más bajos en comparación con los sistemas convencionales. Además, tienen una vida útil de 25 años y los requisitos mínimos de energía operativa es baja, debido que el suministro de agua a los humedales es por gravedad. En la tabla 1 se muestra diferencias entre humedales construidos de flujo superficial y subsuperficial⁵¹.

Tabla 1. Comparación de humedales construidos de flujo superficial y subsuperficial.

| | Flujo superficial | Flujo subsuperficial |
|---------------------------|--|--|
| Costo | Baja inversión económica en relación al subsuperficial | Gastos adicionales para la impermeabilización y colocación de material filtrante |
| Área | Requiere grandes extensiones de terreno | Requiere superficie de menor tamaño |
| Protección térmica | Las temperaturas bajas inciden en la remoción de contaminantes | Se mantiene una temperatura casi constante por la acumulación de biomasa y agua |

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1 Tipo de Investigación

El presente trabajo investigativo es de carácter experimental, puesto que se manipularon variables independientes para observar el efecto sobre una variable respuesta que es el porcentaje de remoción.

3.1.1 Identificación de variables

3.1.2 Variables Independientes

- Tipo de especie vegetal: *Lemna minor*, *Eichhornia Crassipes*
- Tipo de residuo agroindustrial
- Tiempo de residencia hidráulico

3.1.3 Variable Dependiente

- Porcentaje de remoción de metales pesados

3.2 Población y Muestra

3.2.1 Población

Río calera en sitios determinados del cantón Portovelo, perteneciente a la provincia de El Oro.

3.2.2 Muestra

Un litro de agua del río Calera tomadas en ocho puntos específicos, almacenadas en botellas ámbar y conservadas en un cooler a - 4 °C.

3.3 Ubicación de la Investigación

La siguiente investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, ubicada en la ciudad de Machala en la Av. Panamericana Km. 5 ½ Vía a Pasaje, donde se realizó la preparación de las muestras de agua del río Calera. Para los resultados de las concentraciones iniciales y finales de metales pesados se realizaron en Laboratorios de la Universidad de Alicante en España. Mientras que, el diseño y construcción de los humedales se realizó en el catón Portovelo, provincia de El Oro.

3.4 Localización de la toma de muestras

Figura 12. Puntos de muestreo en río Calera.



Fuente: Elaboración propia

En la figura 12, se observa cada uno de los puntos de muestreo, las 3 primeras muestras se tomaron cercanas al Puente de Bussan, las muestras 4, 5 y 6 se tomaron en el sector El Pache, y las muestras 7 y 8 en el sector Puente Negro, específicamente en el punto 3 se tomó 20 litros de agua para alimentar el humedal. Las muestras de agua del río Calera se obtuvieron en los meses de marzo y junio de 2021, en época lluviosa y seca, el área de muestreo pertenece al Distrito Minero Zaruma-Portovelo, provincia de El Oro.

3.5 Materiales, Equipos y Reactivos

3.5.1 Materiales

- Estanques rectangulares de polietileno
- Recipientes, capacidad 20 litros
- Envases ámbar de 1 litro
- Válvula de bola ½
- Manguera plástica transparente
- Papel filtro
- Embudos
- Vaso de precipitación de 250 ml
- Piseta

- Varilla de vidrio
- Tubos de ensayos plásticos de 10 ml
- Pipeta volumétrica de 5 ml
- Molino tradicional

3.5.2 Equipos

- Espectrómetro de masas
- pH-metro
- Balanza de resorte
- Cronómetro

3.5.3 Reactivos

- Agua destilada
- Ácido nítrico

3.5.4 Otros materiales

- Cáscaras de banano
- Cascarillas de arroz
- Lenteja de agua
- Jacinto de agua
- Piedra pómez
- Arena
- Grava

3.6 Desarrollo Experimental

3.6.1 Recolección de muestras de agua

Las muestras se tomaron a 2 metros de la orilla del río Calera a una profundidad de 0.5 metros, se recolectaron en botellas ámbar de 1 litro, realizando un muestreo aleatorio simple, como se muestra en el anexo 1. Posteriormente se las colocó en un cooler a una temperatura de -4 °C para conservarlas hasta llegar al laboratorio tal como lo indica la norma INEN 2169: 2013⁶⁰, el muestreo se lo realizó en época lluviosa y seca en ocho puntos específicos del río Calera, en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo en la provincia de El Oro.

3.6.2 Preparación de la muestra

Para la preparación de las muestras se realiza un proceso de filtrado para disminuir la presencia de materia orgánica y partículas en suspensión, posteriormente se acidifica las muestras con 1 ml de HNO₃ (concentrado al 37%) para su respectiva conservación. Tal como se muestra en el anexo 6.

3.6.3 Análisis de muestras

Para realizar la medición de la concentración inicial y final de arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) y cobre (Cu) contenidos en muestra de agua, se empleó la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Las muestras se enviaron al laboratorio de análisis de aguas del centro de investigaciones de la Universidad de Alicante, España.

3.6.4 Selección de la vegetación

Las plantas acuáticas son parte importante en los humedales construidos, puesto que tienen la capacidad de absorber contaminantes orgánicos y metales pesados⁴⁶, es decir, pueden retirar, disminuir, modificar o fijar los contaminantes. El uso de estas plantas es una tecnología considerada innovadora, eficiente y amigable con el medio ambiente, se puede aplicar in situ y es económica⁶¹. Seleccionar las plantas es una etapa importante para lograr una depuración adecuada. Sin embargo, poco trabajo existe en la selección correcta de especies de plantas para los humedales. En vista de que el agua de río tiene elevadas cantidades de metales pesados, las plantas deben seleccionarse tomando en consideración a la capacidad de soportar estas condiciones. Además, la selección se debe basarse en el conocimiento de las condiciones locales. Las especies vegetales acuáticas seleccionadas para la investigación son la *Lemna minor* (Lenteja de agua) y la *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua). A finales de mayo del 2021 se recolectó la vegetación seleccionada, luego se procedió a la adaptación de las mismas, manteniéndolas en un recipiente plástico con agua por un período de 2 semanas.

3.6.5 Especificación de las dimensiones del humedal

En la construcción de los humedales, se usó 2 estanques de polietileno de forma rectangular con medidas de 0.40 m de largo, 0.20 m de ancho y 0.18 m de alto, tal como se muestra en la tabla 2. En la parte inferior del estanque se colocó una válvula de bola ½ para poder tomar las muestras de agua recolectadas durante el tratamiento. Como tanque de alimentación se utilizó dos recipientes con capacidad de 20 litros con agua

contaminada procedente del río Calera para suministrar en el humedal construido, estos recipientes tienen una válvula de bola ½ para controlar el caudal de agua que requiere el humedal⁶².

3.6.5.1 Caudal de alimentación

$$Q_A = \frac{V}{t} \quad \text{Ec (1)}$$

Dónde:

$Q_A =$ Caudal de alimentación ($m^3 / \text{día}$)

$V =$ Volumen (m^3)

$t =$ Tiempo (día)

3.6.5.2 Volumen del humedal

$$V_H = l * w * d \quad \text{Ec (2)}$$

Dónde:

$V_H =$ Volumen del humedal (m^3)

$l =$ Longitud del humedal (m)

$w =$ Ancho del humedal (m)

$d =$ Profundidad del humedal (m)

3.6.5.3 Tiempo de residencia hidráulico

$$TRH = \frac{V_H}{Q_A} \quad \text{Ec (3)}$$

Dónde:

$TRH =$ Tiempo de residencia hidráulico (días)

$V_H =$ Volumen del humedal (m^3)

$Q_A =$ Caudal de alimentación ($m^3 / \text{día}$)

Tabla 2. Consideraciones del diseño de humedales construidos.

| Criterio | Consideración |
|--|---|
| Profundidad de agua (m) | 0.14 |
| Relación largo x ancho (adimensional) | 2:1 |
| Largo (m) | 0.4 |
| Ancho (m) | 0.2 |
| Altura (m) | 0.18 |
| Tiempo de residencia hidráulico (días) | 0.56; 1.68 |
| Biomasa (kg) | cáscaras de banano, cascarilla de arroz |

Fuente: Elaboración propia

3.6.6 Estructura del humedal

Se utilizan diferentes tipos de materiales como filtro para rellenar el lecho. En los últimos años se está usando piedra pómez como material alternativo por su capacidad de retener metales pesados. Los humedales construidos fueron rellenados con diferentes capas con el fin de aumentar su eficiencia, tal como se muestra en el anexo 3 y 4. En la tabla 3, se detalla las distancias en centímetros de cada capa. Como material filtrante, en la primera y quinta capa se rellenó con 2.5 cm de arena, la segunda capa con 3 cm de grava, la cuarta capa con 3.5 cm de piedra pómez. Como residuo agroindustrial, en la tercera capa se rellenó con 2.5 cm de cáscaras de banano, cascarilla de arroz⁶³.

Tabla 3. Capas seleccionadas para la construcción del humedal.

| Número de Capa | Relleno | Porosidad, n (%) | Distancia (cm) |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1-5 | Arena | 28-32 | 2.5 |
| 2 | Grava | 35-38 | 3 |
| 3 | Residuos agroindustriales | - | 2.5 |
| 4 | Piedra pómez | 39-43 | 3.5 |

Fuente: Elaboración propia

3.7 Diseño factorial experimental

El diseño factorial experimental (2^k) que se seleccionó es de 2^3 , evaluando el tipo de especie vegetal, tipo de residuo agroindustrial y el tiempo de residencia hidráulico, aplicando el software estadístico Minitab versión 19.1 y Statgraphics versión 16.1. El rango de los niveles y el total de los experimentos a realizar se detalla en la Tablas 4 y 5.

Tabla 4. Factores y Niveles para el diseño factorial.

| Factores | Niveles | |
|--|--------------------|-----------------------------|
| | Bajo (-1) | Alto (+1) |
| Tipo de especie vegetal | <i>Lemna minor</i> | <i>Eichhornia Crassipes</i> |
| Tipo de residuo agroindustrial | Cáscara de banano | Cascarilla de arroz |
| Tiempo de residencia hidráulico (días) | 0.56 | 1.68 |

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5. Diseño factorial 2 al cubo

| Experimento | Tipo de especie vegetal | Tipo de residuo agroindustrial | TRH (días) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------|------------|
| 1 | <i>Lemna minor</i> | Cascarilla de arroz | 1.68 |
| 2 | <i>Eichhornia Crassipes</i> | Cascarilla de arroz | 1.68 |
| 3 | <i>Eichhornia Crassipes</i> | Cáscara de banano | 0.56 |
| 4 | <i>Lemna minor</i> | Cáscara de banano | 0.56 |
| 5 | <i>Lemna minor</i> | Cáscara de banano | 1.68 |
| 6 | <i>Eichhornia Crassipes</i> | Cáscara de banano | 1.68 |
| 7 | <i>Lemna minor</i> | Cascarilla de arroz | 0.56 |
| 8 | <i>Eichhornia Crassipes</i> | Cascarilla de arroz | 0.56 |

Fuente: Elaboración propia

3.8 Ecuación para determinar el porcentaje de remoción de metales pesados

Para determinar el porcentaje de remoción de los metales pesados en muestras tratadas mediante un sistema de humedales construidos de flujo subsuperficial a escala de laboratorio, se requiere utilizar la siguiente ecuación.

$$\% R = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad \text{Ec (4)}$$

Dónde:

$\% R$ = Porcentaje de remoción (%)

C_o = Concentración inicial de metales pesados en muestra de agua (ppm)

C_e = Concentración final de metales pesados en muestra de agua (ppm)

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca

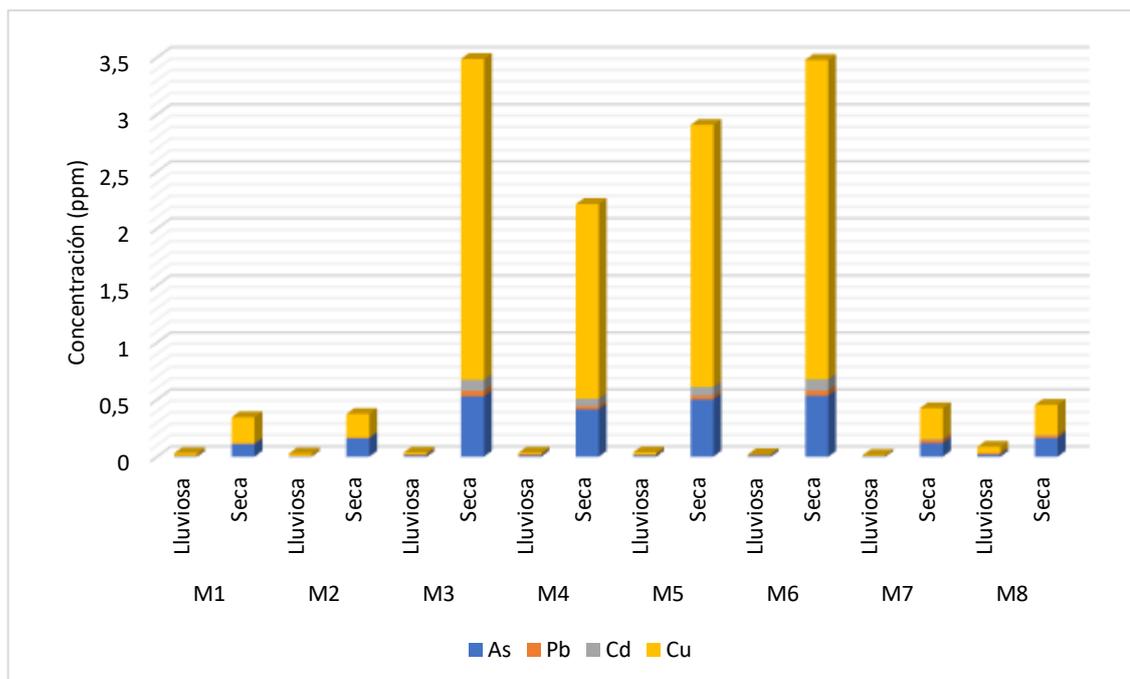
Se identificaron ocho puntos de muestreo para determinar la concentración de arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) y cobre (Cu) presentes en muestras de agua del río Calera. Las muestras se recolectaron el 06 de marzo de 2021 en época lluviosa y el 12 de junio de 2021 en época seca.

Tabla 6. Caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca.

| N° de muestra | Coordenadas UTM | Época | pH | Concentración de metales (ppm) | | | |
|---------------|--------------------|----------|------|--------------------------------|-------|--------|-------|
| | | | | As | Pb | Cd | Cu |
| M1 | E 649673 | Lluviosa | 6.83 | 0.005 | 0.005 | 0.0008 | 0.02 |
| | N 9597677 | Seca | 5.68 | 0.108 | 0.004 | 0.006 | 0.227 |
| M2 | E 649836 | Lluviosa | 7.05 | 0.003 | 0.005 | 0.0005 | 0.02 |
| | N 9596849 | Seca | 5.71 | 0.161 | 0.005 | 0.004 | 0.205 |
| M3 | E 650700 | Lluviosa | 6.60 | 0.012 | 0.008 | 0.0005 | 0.015 |
| | N 9595427 | Seca | 5.96 | 0.53 | 0.048 | 0.096 | 2.813 |
| M4 | E650636 | Lluviosa | 6.51 | 0.013 | 0.007 | 0.0007 | 0.014 |
| | N 9592082 | Seca | 5.87 | 0.415 | 0.028 | 0.065 | 1.707 |
| M5 | E 651574 | Lluviosa | 6.44 | 0.012 | 0.007 | 0.0005 | 0.018 |
| | N 9590604 | Seca | 5.93 | 0.502 | 0.032 | 0.078 | 2.297 |
| M6 | E 651705 | Lluviosa | 6.54 | 0.012 | 0.007 | 0.0005 | 0.002 |
| | N 9590059 | Seca | 6.32 | 0.534 | 0.046 | 0.099 | 2.8 |
| M7 | E 651725 | Lluviosa | 6.50 | 0.005 | 0.003 | 0.0003 | 0.006 |
| | N 9589726 | Seca | 5.99 | 0.119 | 0.028 | 0.006 | 0.272 |
| M8 | E 651838 | Lluviosa | 6.75 | 0.018 | 0.014 | 0.0007 | 0.054 |
| | N 9588885 | Seca | 6.06 | 0.162 | 0.021 | 0.005 | 0.266 |

Fuente: Elaboración propia

Figura 13. Diagrama de Barras para la caracterización de las aguas del río Calera en época lluviosa y seca.



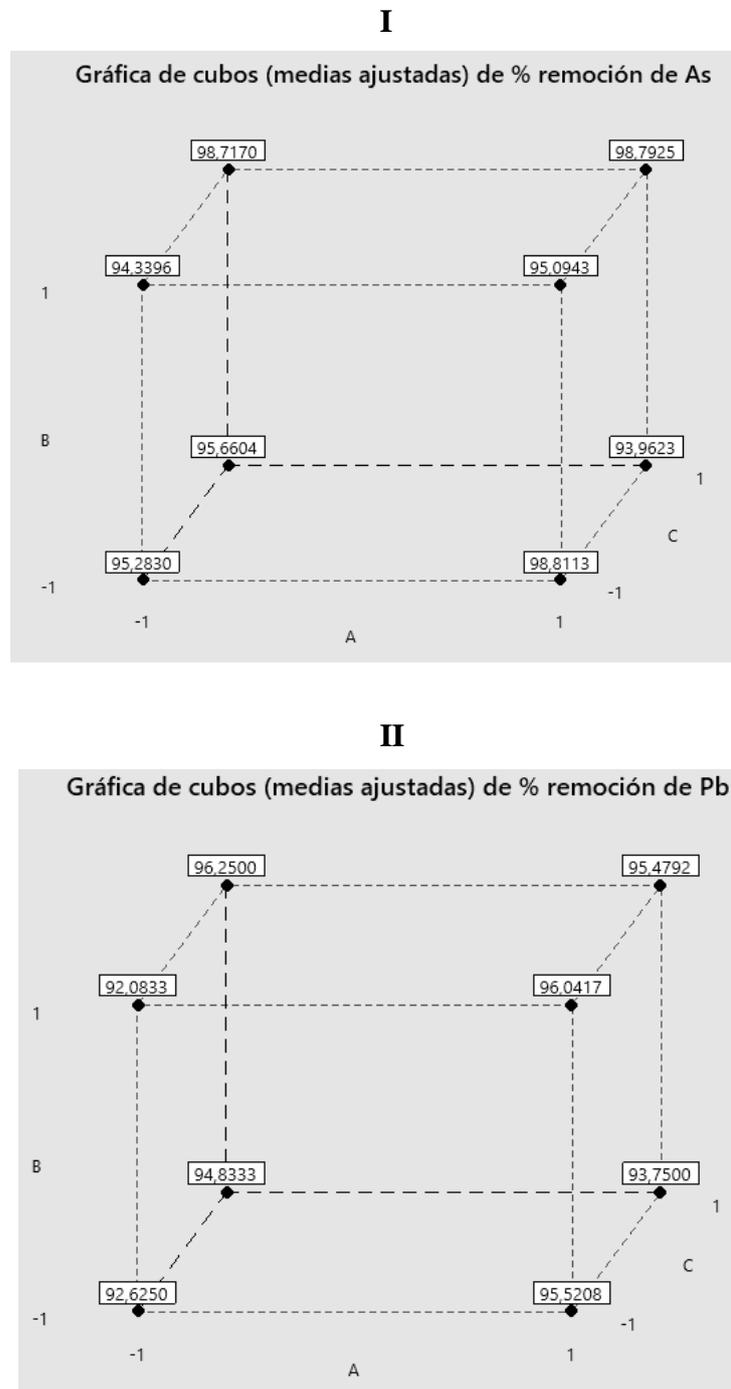
Fuente: Elaboración propia

Los resultados que se obtuvieron en la Tabla 6, se especifica la caracterización de muestras de agua tomadas en el río Calera en época lluviosa y seca. En las ocho muestras recolectadas en época lluviosa no se encontró elevadas concentraciones de metales pesados que incumplan con los límites permisibles establecido en la normativa TULSMA. Mientras que las muestras recolectadas en época seca, se observó concentraciones de arsénico 0.534 ppm, plomo 0.048 ppm, cadmio 0.099 ppm, cobre 2.813 ppm, donde la mayoría de los casos excede los límites permisibles de un cuerpo de agua dulce, para arsénico 0.1 ppm, plomo 0.2 ppm, cadmio 0.02 ppm, cobre 1 ppm. Las concentraciones iniciales en ambas épocas se representan en el diagrama de barras que se muestra en la figura 13. Las concentraciones de As y Cd que se determinaron en época seca, aumentaron más de 30 veces que en la época lluviosa, comparado con otros autores⁶⁴ que obtuvieron un aumento de 30 veces la concentración de los mismos metales. Los resultados mostraron que los elementos analizados tendieron a estar más concentrados en época seca, esto se puede atribuir al factor de dilución aplicado por el agua durante la época lluviosa⁶⁵.

4.2 Tratamientos a escala de laboratorio con humedales construidos de las aguas del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo

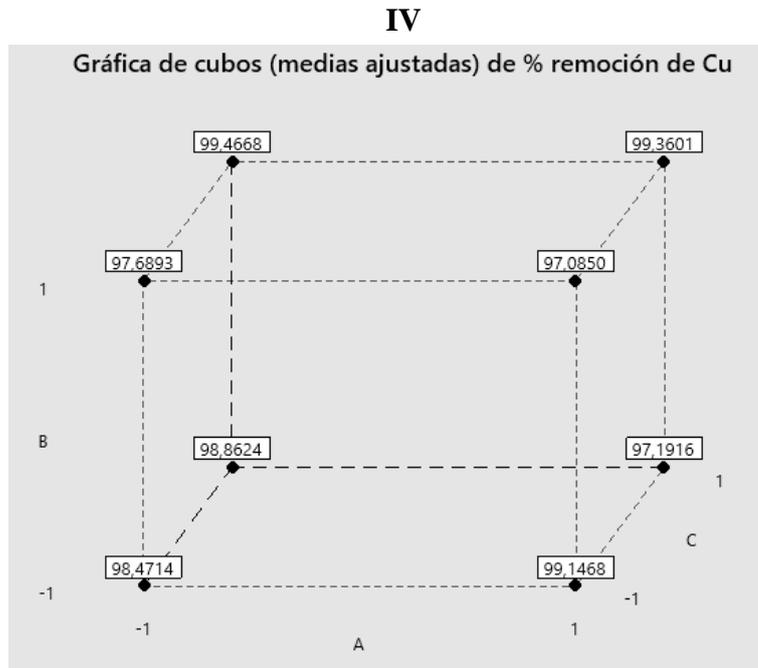
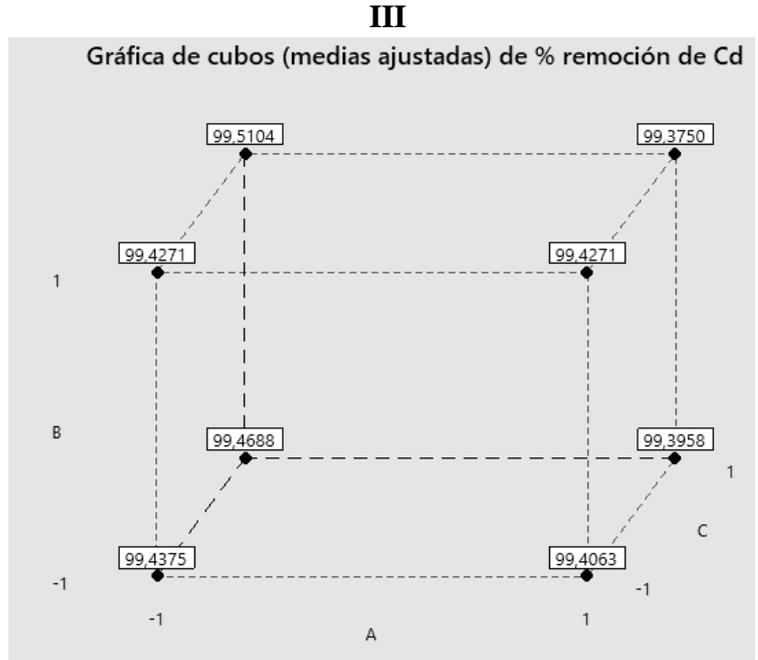
4.2.1 Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu

Figura 14. Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de As (I) y Pb (II).



Fuente: Elaboración propia

Figura 15. Diagrama de cubo para porcentaje de remoción de Cd (III) y Cu (IV).



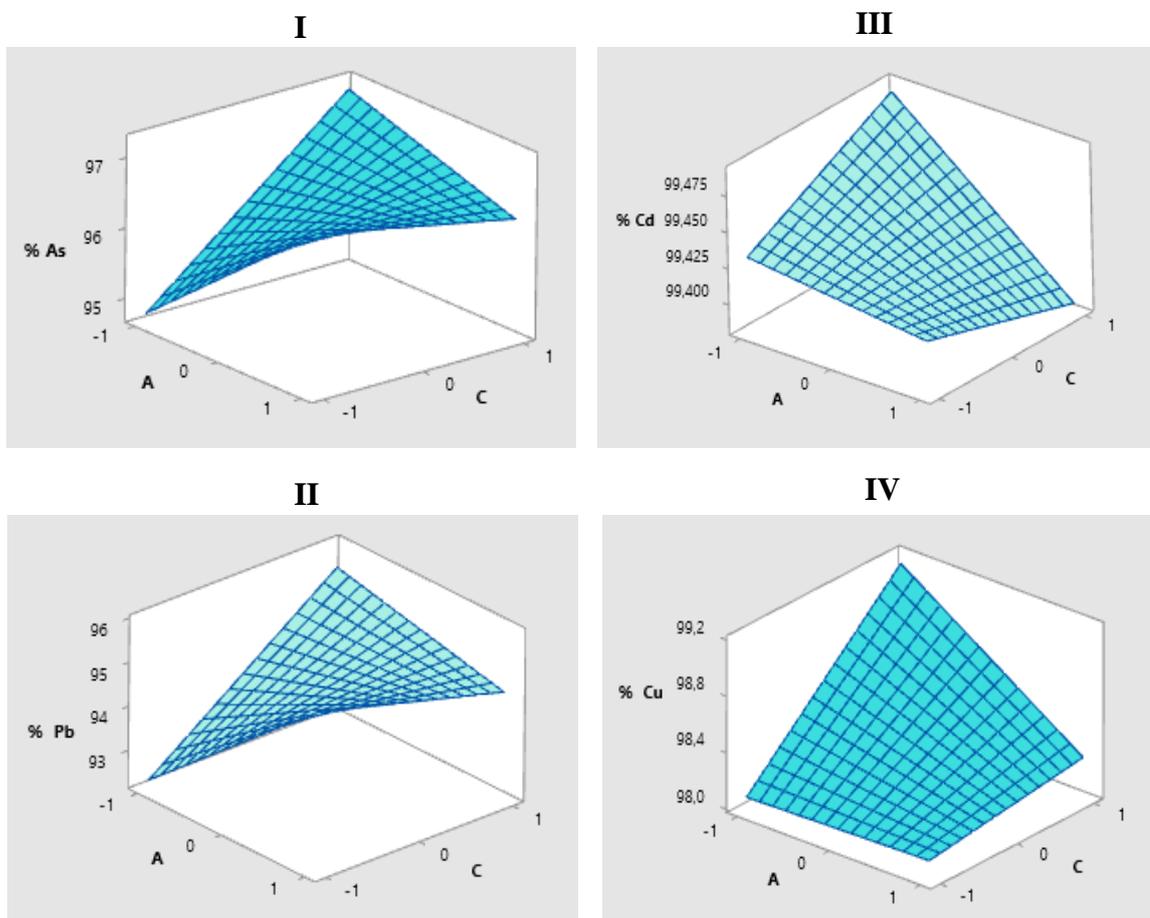
Fuente: Elaboración propia

El diagrama de cubo nos permite visualizar los resultados de la variable respuesta de todas las interacciones que están presentes en el experimento. Se puede observar en la figura 14 y 15, en el numeral I que el mayor porcentaje para remoción de arsénico mostrada es de 98.81%. Esta remoción se logró en el tercer experimento utilizando la especie vegetal

Eichhornia crassipes (Jacinto de agua), cáscaras de banana como residuo agroindustrial y 0.56 días para el tiempo de residencia hidráulico. Comparado con datos de otros autores⁴⁶, donde obtienen una remoción baja de 7.14% (As). En los numerales II, III y IV, los porcentajes de remoción más altos que se obtuvieron de plomo, cadmio y cobre son de 96.25%, 99.51% y 99.47%. Estas remociones se lograron en el primer experimento que contiene la *Lemna minor* (lenteja de agua), que es la especie vegetal, el residuo agroindustrial cascarilla de arroz y un tiempo de residencia hidráulico de 1.68 días, cuyos valores fueron comparados con otros autores⁶⁶&⁶⁷, donde obtienen porcentaje de remoción similares de 60.1% (Pb), 93.2% (Cd) y 95.7% (Cu).

4.2.2 Superficie de respuesta para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu

Figura 16. Superficie de respuesta para porcentaje de remoción de As (I), Pb (II), Cd (III) y Cu (IV).



Fuente: Elaboración propia

En la figura 16, para la superficie de respuesta, en los numerales I, II, III y IV se observa la relación que existe entre las dos variables, tipo de especie vegetal (A) y el tiempo de residencia hidráulico (C), donde el punto más óptimo se encuentra en el nivel bajo para el tipo de especie *Lemna minor* (lenteja de agua) y el nivel alto para el tiempo de residencia de 1.68 días, obteniendo el porcentaje máximo de remoción de arsénico, plomo, cadmio y cobre en los experimentos 1 y 5. Comparado con datos de otros autores⁴⁶ & ⁶⁸, obtienen una remoción de 6.95% (As), 82.23% (Cd) y 68.57% (Cu). Con respecto al Pb, otros autores⁶⁹ consiguieron un porcentaje de remoción de 98.55% .

4.2.3 Análisis de ANOVA para porcentaje de remoción de As, Pb, Cd y Cu

Figura 17. Análisis de varianza para porcentaje de remoción de As (I), Pb (II), Cd (III) y Cu (IV).

| Análisis de varianza para% remoción de As | | | | Análisis de varianza para% remoción de Cd | | | |
|---|-------------------|----------------|----------|---|-------------------|----------------|----------|
| Fuente | Suma de Cuadrados | Cuadrado Medio | Valor -P | Fuente | Suma de Cuadrados | Cuadrado Medio | Valor -P |
| A: Tipo de especie | 0,877812 | 0,877812 | 0,6643 | A: Tipo de especie | 0,0066125 | 0,0066125 | 0,2375 |
| B: Tipo de residuo | 1,30411 | 1,30411 | 0,6070 | B: Tipo de residuo | 0,0001125 | 0,0001125 | 0,7952 |
| C: TRH | 1,62901 | 1,62901 | 0,5730 | C: TRH | 0,0003125 | 0,0003125 | 0,6772 |
| AB | 0,127512 | 0,127512 | 0,8609 | AB | 0,0001125 | 0,0001125 | 0,7952 |
| AC | 4,36601 | 4,36601 | 0,4177 | AC | 0,0036125 | 0,0036125 | 0,3100 |
| BC | 19,6878 | 19,6878 | 0,2214 | BC | 0,0000125 | 0,0000125 | 0,9296 |
| Error Total | 2,58781 | 2,58781 | | Error Total | 0,0010125 | | |
| Total(corr.) | 30,5801 | | | Total(corr.) | 0,0117875 | | |
| I | | | | III | | | |
| Análisis de varianza para% remoción de Pb | | | | Análisis de varianza para% remoción de Cu | | | |
| Fuente | Suma de Cuadrados | Cuadrado Medio | Valor -P | Fuente | Suma de Cuadrados | Cuadrado Medio | Valor -P |
| A: Tipo de especie | 328,32 | 328,32 | 0,5253 | A: Tipo de especie | 0,365513 | 0,365513 | 0,6560 |
| B: Tipo de residuo | 440,6 | 440,6 | 0,4785 | B: Tipo de residuo | 0,0006125 | 0,0006125 | 0,9844 |
| C: TRH | 340,736 | 340,736 | 0,5194 | C: TRH | 0,775012 | 0,775012 | 0,5429 |
| AB | 415,152 | 415,152 | 0,4880 | AB | 0,0091125 | 0,0091125 | 0,9399 |
| AC | 527,313 | 527,313 | 0,4501 | AC | 0,427813 | 0,427813 | 0,6335 |
| BC | 441,491 | 441,491 | 0,4782 | BC | 3,96211 | 3,96211 | 0,2983 |
| Error Total | 384,893 | 384,893 | | Error Total | 1,01531 | 1,01531 | |
| Total(corr.) | 2878,5 | | | Total(corr.) | 6,55549 | | |
| II | | | | IV | | | |

Fuente: Elaboración propia

En la figura 17, se observa el análisis de varianza (ANOVA) para porcentaje de remoción de arsénico (I), plomo (II), cadmio (III) y cobre (IV), mediante un diseño multifactorial, las interacciones de los factores que son el tipo de especie vegetal (*Lemna minor*, *Eichhornia Crassipes*), tipo de residuo agroindustrial (cáscara de banano, cascarilla de arroz) y tiempo de residencia (0.56 días, 1.68 días) de todos los experimentos no tuvieron una influencia significativa en la remoción de los metales pesados de acuerdo a los valores de $p > 0.05$. Por lo tanto, significa que cualquiera de los 8 experimentos realizados en los humedales construidos de flujo subsuperficial se obtiene un porcentaje de remoción alto de metales pesados.

4.3 Comparación de los valores obtenidos del agua tratada por el humedal construido con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental TULSMA.

Los resultados de los análisis en el laboratorio para cuantificar la concentración de metales pesados de la muestra y el tratamiento de la misma por humedales construidos, se procedió a comparar con la normativa TULSMA, Libro VI, Anexo I.

Tabla 7. Límites máximos permisibles para descargas en cuerpos de agua fría o dulce y criterios de calidad de acuerdo a su uso.

| Descarga | Agua tratada en el humedal (ppm) | | | | Límite máximo permisible en la normativa (ppm) | | | |
|--|----------------------------------|---------|--------|-------|--|-------|------|------|
| | As | Cd | Pb | Cu | As | Cd | Pb | Cu |
| Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce | 0.0068 | 0.00047 | 0.0018 | 0.015 | 0.1 | 0.02 | 0.2 | 1.0 |
| Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna | 0.0068 | 0.00047 | 0.0018 | 0.015 | 0.05 | 0.001 | - | 0.02 |
| Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola | 0.0068 | 0.00047 | 0.0018 | 0.015 | 0.1 | 0.01 | 0.05 | 2.0 |
| Criterios de calidad para aguas de uso pecuario | 0.0068 | 0.00047 | 0.0018 | 0.015 | 0.2 | 0.05 | 0.05 | 0.5 |

Fuente:⁷⁰

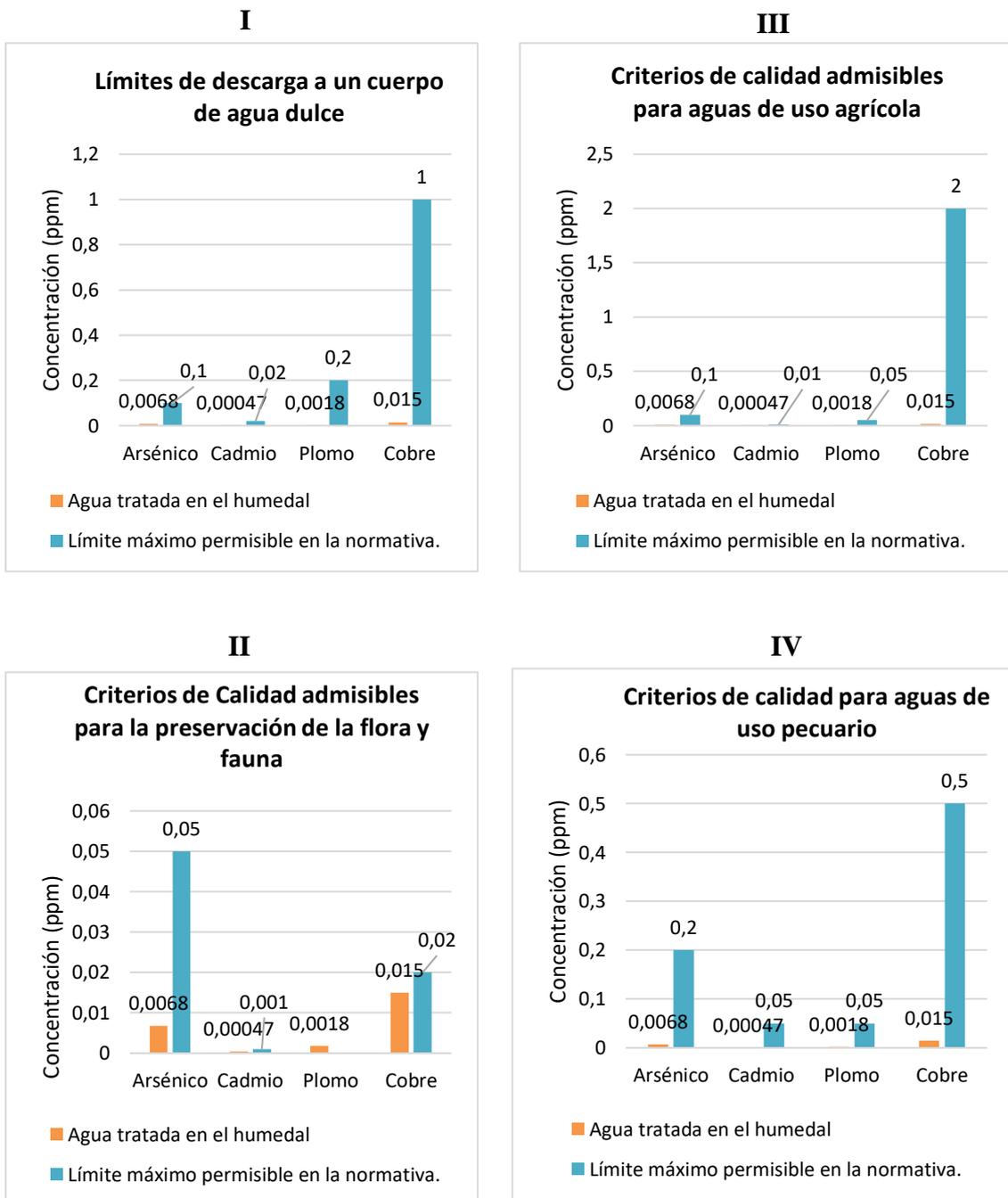
La tabla 7 comprende al agua tratada por medio del humedal en el primer experimento, establece los límites máximos permisibles de descarga a un cuerpo de agua dulce para arsénico 0.1 ppm, cadmio 0.02 ppm, plomo 0.2 ppm, cobre 1 ppm, los valores obtenidos del agua tratada del humedal para arsénico es 0.0068 ppm, cadmio 0.00047 ppm, plomo 0.0018 ppm, cobre 0.015 ppm, es decir, se está cumpliendo con los valores de la normativa.

Al revisar los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario dulce, los límites máximos permisibles para arsénico es 0.05 ppm, cadmio 0.001 ppm para el plomo no se tiene valor en la normativa, cobre 0.02 ppm, mientras que los valores obtenidos del agua tratada del humedal para el arsénico es 0.0068 ppm, cadmio 0.00047 ppm, plomo 0.0018 ppm, cobre 0.015 ppm, por lo que cumple con la normativa.

Sobre criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola que los límites máximo permisibles para arsénico 0.1 ppm, cadmio 0.01 ppm, plomo 0.05 ppm, y cobre 2.0 ppm, mientras que en el agua tratada por el humedal se obtiene, 0.0068 ppm de arsénico, cadmio 0.00047 ppm, plomo 0.0018 ppm, cobre 0.015 ppm, cumple con la normativa.

Al observar los criterios de calidad para aguas de uso pecuario los límites máximos permisibles para arsénico 0.2 ppm, cadmio 0.05 ppm, plomo 0.05 ppm y cobre 0.5 ppm, en el agua tratada por el humedal los valores obtenidos para el arsénico es 0.0068 ppm, cadmio 0.00047 ppm, plomo 0.0018 ppm, cobre 0.015 ppm es decir los valores están dentro de la normativa. Aunque las concentraciones de arsénico, cadmio, plomo y cobre son bajas con respecto a la normativa, los mismos pueden acumularse y llegar a causar daños a la salud en largo plazo.

Figura 18. Diagrama de barra de comparación de los valores obtenidos del agua tratada con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental del Ecuador.



Fuente: Elaboración propia

En la figura 18, se observa la comparación de los valores obtenidos del agua tratada por el humedal construido con los límites máximos permisibles en la normativa ambiental del Ecuador para el arsénico, plomo, cadmio y cobre. En el numeral I, límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, en el numeral II, criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna de aguas dulces, frías o cálidas en aguas marinas y de estuarios, en el numeral III, criterios de calidad admisibles para aguas agrícolas, y en el IV, criterios de calidad para usos pecuarios, donde se visualiza que el agua tratada por el humedal cumple con la normativa.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES

- Se caracterizaron muestras de agua del río Calera mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente para determinar las concentraciones iniciales y finales de arsénico, plomo, cadmio y cobre, donde las muestras recolectadas a lo largo del río Calera en época lluviosa no presentaron altas concentraciones de metales pesados. En cambio, la mayoría de las muestras en época seca se encontró elevados niveles de arsénico y cobre que superan los límites permisibles conforme a la normativa.
- Se realizaron ocho experimentos con humedales construidos de flujo subsuperficial a escala de laboratorio para el tratamiento de muestras de agua del río Calera en el Distrito Minero Zaruma-Portovelo. Para cada experimento se varió el tipo de especie vegetal, el tipo de residuo agroindustrial y el tiempo de residencia hidráulico. Los porcentajes de remoción más altos que se obtuvieron de arsénico, plomo, cadmio y cobre son de 98.81%, 96.25%, 99.51% y 99.47%, estos valores se consiguieron en el primer experimento (*Lemna minor*, cascarilla de arroz, 1.68 días), en el caso del porcentaje de remoción de arsénico más alto se logró en el tercer experimento (*Eichhornia crassipes*, cáscaras de banano, 0.56 días).
- Se comparó las concentraciones finales de arsénico, plomo, cadmio y cobre presentes en muestras de agua tratada por el humedal construido con los límites máximos permisibles establecidos en el TULSMA Libro VI Anexo I. En todos los tratamientos realizados, se consiguió que las concentraciones finales de los metales pesados están por debajo de los límites permisibles, cumpliendo con las condiciones dispuestas en la normativa.
- Los humedales construidos de flujo subsuperficial son un sistema de tratamiento que se aplica a cualquier tipo de agua residual, es amigable con el medio ambiente y eficientes en la remoción de contaminantes. Además, es una opción rentable, puesto que se puede aplicar la economía circular con el uso de residuos agroindustriales de la misma zona.

CAPÍTULO VI

6. RECOMENDACIONES

- Utilizar especies vegetales acuáticas que sean propias del sector y que no produzcan frutos, esto podría ser un peligro para las personas, debido que los metales pesados se acumulan en partes de raíces, tallos y en la pulpa de la fruta.
- Realizar un proceso de incineración a la vegetación utilizada en los humedales construidos que han terminado su ciclo de vida para recuperar metales pesados a partir de sus cenizas.
- Controlar el nivel de agua para evitar posibles inundaciones, porque si el flujo no es el adecuado, puede afectar la vida útil del humedal. Por otra parte, las raíces de las plantas no deben estar sin suministro de agua.
- Determinar la concentración de cianuro en muestras de agua del río Calera para evaluar su remoción en humedales construidos, puesto que es utilizado en procesos de lixiviación para obtener oro y plata, contaminando al medio ambiente.
- Controlar parámetros como Fósforo Total, Nitrógeno Total, Oxígeno Disuelto, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Totales y pH durante el tratamiento para conocer más a fondo los beneficios que pueden proporcionar los humedales de flujo subsuperficial.
- Realizar un estudio cinético de remoción de metales pesados para los humedales construidos, evaluando su concentración a diferentes tiempos de residencia hidráulico y determinar la constante K (d^{-1}) de arsénico, plomo, cadmio y cobre.
- Implantar humedales construidos de flujo subsuperficial a escala piloto en el área de estudio para evaluar cómo las condiciones del sitio afectan a los procesos físicos, químicas y biológicos, de esta manera realizar mejoras al sistema de tratamiento, experimentado con diferentes especies de vegetación, de igual manera, aprovechar los residuos de hojas, raquis y tallo de banano, puesto que son residuos mayoritarios que tienen propiedades y características para absorber contaminantes. Por último, llevar a cabo el funcionamiento de humedales construidos de flujo subsuperficial a gran escala para el tratamiento de las aguas del río Calera.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Guerrero, D. I. Diagnóstico Ambiental de Las Descargas Mineras Líquidas y Sólidas, En Los Recursos Hídricos Superficiales y Subterráneos Del Cantón Portovelo. **2013**, 1–129. <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/5910>.
- (2) Sánchez Asanza, A. El Impacto de La Minería En El Distrito Minero Zaruma-Portovelo, y El Manejo de Los Relaves Producidos En Las Plantas de Beneficio, Ubicadas a Lo Largo de Los Ríos Calera y Amarillo de La Cuenca Binacional Puyango - Tumbes. **2015**, 1–158. <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/36558>.
- (3) Lopez Bravo, M.; Santos Luna, J.; Quezada Abad, C.; Segura Osorio, M.; Perez Rodriguez, J. Actividad Minera y Su Impacto En La Salud Humana. *Cienc. Unemi* **2016**, 9, 92–100. <https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol9iss17.2016pp92-100p>.
- (4) Chen, J.; Li, X.; Jia, W.; Shen, S.; Deng, S.; Ji, B.; Chang, J. Promotion of Bioremediation Performance in Constructed Wetland Microcosms for Acid Mine Drainage Treatment by Using Organic Substrates and Supplementing Domestic Wastewater and Plant Litter Broth. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 404. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124125>.
- (5) Gill, L. W.; Ring, P.; Casey, B.; Higgins, N. M. P.; Johnston, P. M. Long Term Heavy Metal Removal by a Constructed Wetland Treating Rainfall Runoff from a Motorway. *Sci. Total Environ.* **2017**, 601–602, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.182>.
- (6) Denegri Muñoz, J. E.; Iannacone, J. Tratamiento De Drenaje Ácido De Minas Mediante Humedales Artificiales. *Biotempo* **2020**, 17, 345–369. <https://doi.org/10.31381/biotempo.v17i2.3349>.
- (7) Prasetya, A.; Prihutami, P.; Warisaura, A. D.; Fahrurrozi, M.; Murti Petrus, H. T. B. Characteristic of Hg Removal Using Zeolite Adsorption and Echinodorus Palaeifolius Phytoremediation in Subsurface Flow Constructed Wetland (SSF-CW) Model. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103781>.

- (8) Sheoran, A. S. Management of Acidic Mine Waste Water By Constructed Wetland Treatment Systems: A Bench Scale Study. *Eur. J. Sustain. Dev.* **2017**, *6*, 245–255. <https://doi.org/10.14207/ejsd.2017.v6n2p245>.
- (9) Bakhshoodeh, R.; Alavi, N.; Oldham, C.; Santos, R. M.; Babaei, A. A.; Vymazal, J.; Paydary, P. Constructed Wetlands for Landfill Leachate Treatment: A Review. *Ecol. Eng.* **2020**, *146*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105725>.
- (10) Abdu, N.; Abdullahi, A. A.; Abdulkadir, A. Heavy Metals and Soil Microbes. *Environ. Chem. Lett.* **2017**, *15*, 65–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0587-x>.
- (11) Kicińska, A.; Wikar, J. Ecological Risk Associated with Agricultural Production in Soils Contaminated by the Activities of the Metal Ore Mining and Processing Industry - Example from Southern Poland. *Soil Tillage Res.* **2021**, *205*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104817>.
- (12) Oviedo Anchundia, R.; Moína Quimí, E.; Naranjo Morán, J.; Barcos Arias, M. Contaminación Por Metales Pesados En El Sur Del Ecuador Asociada a La Actividad Minera. *Bionatura* **2017**, *2*, 437–441. <https://doi.org/10.21931/rb/2017.02.04.5>.
- (13) Londoño Franco, L. F.; Londoño Muñoz, P. T.; Muñoz Garcia, F. G. Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotechnol. en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial* **2016**, *14*, 145–153. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153).
- (14) Sánchez Montero, J. L. Estudio Y Evaluación De Los Flujos Ácidos Derivados De La Minería En Las Márgenes Del Río Calera , Distrito Minero Portovelo-Zaruma, 2011.
- (15) Lizama Allende, K.; Ayala, J.; Jaque, I.; Echeverría, P. The Removal of Arsenic and Metals from Highly Acidic Water in Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands with Alternative Supporting Media. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier 2020, pp 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124832>.

- (16) Valencia, M. *Libro Blanco de Economía Circular de Ecuador*; 2021.
- (17) Maine, M. A.; Sánchez, G. C.; Hadad, H. R.; Caffaratti, S. E.; Del Carmen Pedro, M.; Di Luca, G. A.; De Las Mercedes Mufarrege, M. Humedales Construidos Para Tratamiento de Efluentes de Industrias Metalúrgicas En Santa Fe, Argentina. *Tecnol. y Ciencias del Agua* **2016**, 7, 5–16.
- (18) Zarroca, M.; Linares, R.; Velásquez López, P. C.; Roqué, C.; Rodríguez, R. Application of Electrical Resistivity Imaging (ERI) to a Tailings Dam Project for Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Zaruma-Portovelo, Ecuador. *J. Appl. Geophys.* **2015**, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2014.11.022>.
- (19) Yang, W.; Zhang, K.; Wang, Y.; Long, T.; Wan, H.; Li, H.; Wang, Q. Effect of PbO on Cyanidation Leaching Behavior of Bornite. *Powder Technol.* **2020**, 367, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.006>.
- (20) Soto Benavente, M.; Rodriguez Achata, L.; Olivera, M.; Sanchez, V. A.; Nano, C. C.; Quispe, J. G. Riesgos Para La Salud Por Metales Pesados En Productos Agrícolas Cultivados En Áreas Abandonadas Por La Minería Aurífera En La Amazonía Peruana. *Scientia Agropecuaria*. 2020, pp 49–59. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.01.06>.
- (21) Jin, C.; Ainliah, S.; Ahmad, A. A Review on the Determination Heavy Metals Ions Using Calixarene-Based Electrochemical Sensors. *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University 2021, p 67. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103303>.
- (22) Valera, D.; Fernández, L.; González, G.; Romero, H.; Martínez, O.; Espinoza Montero, P. J. Simultaneous Quantification of Cd(II) and Pb(II) in Surface Marine Sediments Using Ag–Hg and Ag–Bi Nanoalloys Glassy Carbon Modified Electrodes. *Heliyon* **2021**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07120>.
- (23) Marion, D.; Tomac, A.; Perez, S. Perfil de Riesgo Para La Inocuidad de Alimentos: Presencia de Arsénico En Argentina. *Revista Argentina de Salud Pública*. 2021.
- (24) Banerjee, A.; Sarkar, S.; Gorai, S.; Kabiraj, A.; Bandopadhyay, R. High Arsenic Tolerance in *Brevundimonas Aurantiaca* PFAB1 from an Arsenic-Rich Indian

Hot Spring. *Electron. J. Biotechnol.* **2021**, *53*, 1–7.

<https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2021.05.006>.

- (25) Romero Bonilla, H.; Redrovan Pesantez, F. F.; Fernández Martínez, L.; Caiminagua Capa, A.; Echevarria Flores, J. Método Electroquímico Acoplado a Espectrofotometría de Absorción Atómica Para La Determinación de Arsénico En Sedimento Marino de La Comuna de Bajoalto. *Rev. la Soc. Científica del Paraguay* **2020**, *25*, 111–120. <https://doi.org/10.32480/rscp.2020.25.2.111>.
- (26) Mawia, A. M.; Hui, S.; Zhou, L.; Li, H.; Tabassum, J.; Lai, C.; Wang, J.; Shao, G.; Wei, X.; Tang, S.; Luo, J.; Hu, S.; Hu, P. Inorganic Arsenic Toxicity and Alleviation Strategies in Rice. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *408*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124751>.
- (27) Medina Rodríguez, D. F.; San Martín Torres, D. M.; de García, C. M. L.; García Berfon, L. V.; Aguila Ramírez, S. D.; Jaramillo Fierro, X. V.; Rosado Alcarria, D. J.; García López, A. L. Removal of Pb(II) in Aqueous Solutions Using Synthesized Zeolite x from Ecuadorian Clay. *Ing. e Investig.* **2021**, *41*, 1–12. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v41n2.89671>.
- (28) Shen, C. C.; Chen, M. X.; Xiao, T.; Zhang, C.; Shang, J.; Zhang, K. L.; Zhu, F. Y. Global Proteome Response to Pb(II) Toxicity in Poplar Using SWATH-MS-Based Quantitative Proteomics Investigation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc. 2021, pp 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112410>.
- (29) Ramírez, A. Toxicología Del Cadmio. Conceptos Actuales Para Evaluar Exposición Ambiental u Ocupacional Con Indicadores Biológicos. *Medicines* **2002**, *63* (2002), 51–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.15381/anales.v63i1.1477>.
- (30) Silva, J. R.; Veloso, V. de L.; Vieira da Silva, F. B.; Araújo do Nascimento, C. W. Cadmium, Silicon and Nutrient Accumulation by Maize Plants Grown on a Contaminated Soil Amended with a Diatomaceous Earth Fertilizer. *Ciencia Rural*. 2021, pp 1–8. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20190804>.
- (31) Cabrera Marutz, C.; Velásquez Alcalá, S.; Vrhovac Biljesko, J. Enfermedades Profesionales En La Industria Del Cobre:Extracción, Manufactura y Reciclaje .

Med. Segur. Trab. (Madr). **2014**, 60 (237), 756–778.

- (32) Dextro, R. B. Growth Dynamic on a Co-Cultivation of Two Chlorophyta Microalgae Exposed to Copper. *Acta Limnol. Bras.* **2021**, 33.
<https://doi.org/10.1590/s2179-975x0420>.
- (33) Rodríguez Heredia, D. Intoxicación Ocupacional Por Metales Pesados. *MEDISAN*. 2017, pp 3372–3385.
- (34) Ali, A.; Saeed, K.; Mabood, F. Removal of Chromium (VI) from Aqueous Medium Using Chemically Modified Banana Peels as Efficient Low-Cost Adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*. Faculty of Engineering, Alexandria University 2016, pp 2933–2942. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011>.
- (35) Pastor Castro, B. Uso de La Cáscara de Banano (Musa Paradisiaca) Maduro Deshidratado (Seca) Como Proceso de Bioadsorción Para La Retención de Metales Pesados, Plomo y Cromo En Aguas Contaminadas
<http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/8641>, **2015**, 1–111.
- (36) García Barrera, A. V. Elaboración de Una Biorresina Intercambiadora de Cationes a Partir de Cáscara de Plátano o Guineo Para Eliminar Metales Pesados En Agua Contaminada
<http://www.redicces.org.sv/jspui/handle/10972/2847%0A>. *Repositorio Digital de Ciencia y Cultura de El Salvador*. 2016, pp 1–47.
- (37) García Barrera, A. V. Tratamiento de Agua Contaminada Con Metales Pesados Utilizando Como Medios Filtrantes Biorresina Intercambiadora de Cationes de La Cáscara y Tallo de Guineo y Carbón Activado de Endocarpio de Coco. *Repositorio Digital de Ciencia y Cultura de El Salvador*. 2018, pp 1–58.
<http://www.redicces.org.sv/jspui/handle/10972/3665>.
- (38) FAO. Seguimiento Del Mercado Del Arroz, Abril de 2018. *Seguim. del Merc. del Arroz la FAO* **2018**, XXI, 1–10.
- (39) Llanos Páez, O.; Ríos Navarro, A.; Jaramillo Páez, C. A.; Rodríguez Herrera, L. F. La Cascarilla de Arroz Como Una Alternativa En Procesos de Descontaminación. *Producción + Limpia*. 2016, pp 150–160.
<https://doi.org/10.22507/pml.v11n2a12>.

- (40) Herrera, G. M. D.; Hormaza Anaguano, A.; Gallego Suarez, D. Cascarilla de Arroz: Material Alternativo y de Bajo Costo Para El Tratamiento de Aguas Contaminadas Con Cromo (Vi). *Gestión y Ambient.* **2011**, *14*, 73–83.
- (41) Serrano, T.; Borrachero, M. V.; Monzó, J. M.; Payá, J. Morteros Aligerados Con Cascarilla de Arroz: Diseño de Mezclas y Evaluación de Propiedades. **2012**, *79*, 128–136.
- (42) Ekperusi, A. O.; Sikoki, F. D.; Nwachukwu, E. O. Application of Common Duckweed (Lemna Minor) in Phytoremediation of Chemicals in the Environment: State and Future Perspective. *Chemosphere*. Elsevier Ltd 2019, pp 285–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>.
- (43) Jaramillo Jumbo, Mariuxi Del Cisne; Flores Campoverde, E. D. Fitorremediación mediante el uso de dos especies vegetales lemna minor (Lenteja de agua),y Eichornia crassipes (Jacinto de agua) en aguas residuales producto de la actividad minera <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/2939>.
- (44) Arroyave, M. del P. La Lenteja de Agua (Lemna Minor L.): Una Planta Acuática Promisoria. *Revista EIA*. 2003, pp 33–38. <https://doi.org/10.24050/reia.v1i1.121>.
- (45) Bernal Nieves, J. V. Evaluación de Eichhornia Crassipes. En El Tratamiento de Las Aguas Residuales Provenientes Del Campus de La Universidad Nacional de Colombia, Sede Orinoquia. *Universidad Santo Tomás*. 2015, pp 1–62. <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/19130>.
- (46) Calle Macas, M. F.; Coello Montoya, R. A. Uso de Humedales Artificiales Superficiales Para Remoción de Contaminantes Industriales. 2015, pp 1–212. <https://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/30736>.
- (47) Salguero Salazar, E. M. Análisis de Piedra Pómez Como Filtro En El Tratamiento de Aguas Residuales Provenientes de La Industria Florícola de La Herradura Floherrera S.A, Ubicada En El Cantón Salcedo. *Universidad Técnica de Ambato*. 2018, pp 1–62. <https://repositorio.uta.edu.ec/handle/123456789/27801>.
- (48) Paucar Tipantuña, A. E. Estudio de Las Propiedades Físicas de La Faujasita Obtenida a Partir Del Clinker Natural y Piedra Pómez. *Universidad Central del*

- Ecuador*. 2016, pp 1–72. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/6857>.
- (49) Montoya Aspilcueta, J. M.; Rivera Choque, S. A. Estudio Comparativo de La Obtención de Zeolita Sintética a Partir de Precursores Naturales (Heulandita y Piedra Pómez) de La Región Del Sur de Perú Como Posibilidad de Remediación Ambiental. *Universidad Nacional de San Agustín*. 2015, pp 1–74. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/221>.
- (50) de Rozari, P.; Krisnayanti, D. S.; Refli; Yordanis, K. V.; Rosari Atie, M. R. The Use of Pumice Amended with Sand Media for Domestic Wastewater Treatment in Vertical Flow Constructed Wetlands Planted with Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*). *Heliyon* **2021**, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07423>.
- (51) Arteaga, V. M.; Quevedo, A.; del Valle, D. H.; Castro, M.; Bravo, Á.; Ramírez, J. A. Estado Del Arte: Una Revisión Actual a Los Mecanismos Que Realizan Los Humedales Artificiales Para La Remoción de Nitrógeno y Fósforo. *Tecnología y Ciencias del Agua*. 2019, pp 319–342. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2019-05-12>.
- (52) Barszcz, L. B.; Bellato, F. C.; Benassi, R. F.; Matheus, D. R. Avaliação Ecotoxicológica de Efluentes Tratados Por Alagados Construídos. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. 2019, pp 1147–1156. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019184120>.
- (53) Zhang, H.; Tang, W.; Wang, W.; Yin, W.; Liu, H.; Ma, X.; Zhou, Y.; Lei, P.; Wei, D.; Zhang, L.; Liu, C.; Zha, J. A Review on China’s Constructed Wetlands in Recent Three Decades: Application and Practice. *Journal of Environmental Sciences (China)*. Elsevier B.V. 2021, pp 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.032>.
- (54) Larriva Vásquez, J. B.; Díaz González, O. A. Cinética de La Remoción de DBO5 En Humedales Con Flujo Sub-Superficial Horizontal. *Ing. hidráulica y Ambient*. **2017**, 38, 17–30.
- (55) Vymazal, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Encyclopedia of Ecology*. 2nd ed. Elsevier Inc. 2018, pp 1–9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11238-2>.

- (56) Parde, D.; Patwa, A.; Shukla, A.; Vijay, R.; Killedar, D. J.; Kumar, R. A Review of Constructed Wetland on Type, Treatment and Technology of Wastewater. *Environmental Technology and Innovation*. Elsevier B.V. 2020, pp 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101261>.
- (57) Athaydes Fadanelli, L. E.; Gomes de Andrade Filho, A.; Wiecheteck, G. K.; Ribas Döll, M. M. Considerations on Design and Implementation Parameters of Domestic Wastewater Treatment by Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. 2019, pp 809–819. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019102334>.
- (58) Universidad de Concepción. Humedales Construidos. Diseño y Operación. Primera ed. Sello Editorial Universidad de Concepción 2018, pp 1–255.
- (59) Gu, X.; Chen, D.; Wu, F.; He, S.; Huang, J. Recycled Utilization of Iris Pseudacorus in Constructed Wetlands: Litters Self-Consumption and Nitrogen Removal Improvement. *Chemosphere*. Elsevier Ltd 2021, pp 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127863>.
- (60) INEN 2169. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169: 2013 Agua, Calidad de Agua, Muestreo Manejo y Conservación de Muestras. *Inst. Ecuatoriano Norm.* **2013**, 1–26.
- (61) Gómez, B. M. Fitorremediación de Cromo Con Plantas Acuáticas Flotantes: Lineamientos Para Su Implementación En La Rehabilitación de Cuerpos de Agua. *Biblioteca Digital*. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales 2017, pp 1–92.
- (62) Márquez Reyes, J. M.; Valdés González, A.; García Gómez, C.; Rodríguez Fuentes, H.; Gamboa Delgado, J.; Luna Olvera, H. Evaluación de Los Efectos Sinérgicos de Cromo y Plomo Durante El Proceso de Fitorremediación Con Berro (*Nasturtium Officinale*) En Un Humedal Artificial. *Biotecnia*. 2020, pp 171–178. <https://doi.org/10.18633/biotecnia.v22i2.1259>.
- (63) Troche Arias, G. A.; Duré, G.; Velázquez Decoud, L.; López Arias, T. R. Reutilización Del Efluente de Un Humedal Construido de Flujo Subsuperficial Vertical En Un Cultivo Hidropónico Tipo NFT de Lactuca Sativa. *Revista de la*

Sociedad Científica del Paraguay. 2021, pp 35–48.

<https://doi.org/10.32480/rscp.2021.26.1.35>.

- (64) Laino Guanes, R. M.; Bello Mendoza, R.; González Espinosa, M.; Ramírez Marcial, N.; Jiménez Otárola, F.; Musálem Castillejos, K. Concentración de Metales En Agua y Sedimentos de La Cuenca Alta Del Río Grijalva, Frontera México-Guatemala. *Tecnol. y ciencias del agua* **2015**, 6, 61–74.
- (65) Ortiz Romero, L. T.; Delgado Tascón, J. G.; Pardo Rodríguez, D. A.; Murillo Perea, E.; Guio Duque, A. J. Determinación de Metales Pesados e Índices de Calidad En Aguas y Sedimentos Del Río Magdalena – Tramo Tolima, Colombia. *Tumbaga* **2015**, 2 (10), 43–60.
- (66) Osama, R.; Awad, H. M.; Zha, S.; Meng, F.; Tawfik, A. Greenhouse Gases Emissions from Duckweed Pond System Treating Polyester Resin Wastewater Containing 1,4-Dioxane and Heavy Metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc. 2020, pp 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111253>.
- (67) Verma, R.; Suthar, S. Lead and Cadmium Removal from Water Using Duckweed - Lemna Gibba L.: Impact of PH and Initial Metal Load. *Alexandria Engineering Journal*. Faculty of Engineering, Alexandria University 2015, pp 1297–1304.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.09.014>.
- (68) Ávila Carhuallanqui, G.; Velit Villareal, C.; Ávila Pichiule, L.; Rosales Casas, S.; Manchego Chamorro, A.; Mora Velit, J. Tratamiento de Aguas Residuales Mineras Contaminadas Con Cobre Mediante Lemna Minor (Lenteja de Agua). **2018**, 15, 101–104.
<https://doi.org/10.26490/uncp.prospectivauniversitaria.2018.15.859>.
- (69) Martelo, J.; Lara, J. Macrófitas Flotantes En El Tratamiento de Aguas Residuales: Una Revisión Del Estado Del Arte. *Ing. y Cienc.* **2012**, 8, 221–243.
- (70) TULSMA Libro VI Anexo 1. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso Agua. *TULSMA Texto unificado de legislación secundaria del Ministerio del Ambiente*. 2002, pp 286–339.

ANEXOS

Anexo 1. Toma de muestra aleatoria de agua en río Calera.



Anexo 2. Perforaciones hechas en estanques de polietileno y la conexión de tubería para tomar las muestras de agua.



Anexo 3. Llenado de los humedales construidos con una capa de arena y grava.



Anexo 4. Llenado de los humedales construidos con una capa de cascarilla de arroz y piedra pómez.



Anexo 5. Muestras de agua recolectadas durante el tratamiento.



Anexo 6. Acidificación y medición de pH en muestras de agua.



Anexo 7. Trasplantación de especies vegetales *Lemna minor* y *Eichhornia crassipes* a los humedales construidos.



Anexo 8. Sistema de tratamiento para remover metales pesados en humedales construidos de flujo subsuperficial a escala de laboratorio.



Anexo 9. Certificado de análisis de metales pesados en muestras de agua del río Calera realizado en el laboratorio de análisis de aguas del centro de investigaciones de la Universidad de Alicante.



Dña Irene Sentana Gadea, certifica que se han analizado mediante **TÉCNICAS DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)** el contenido en metales de los muestreos realizados en las aguas de los ríos Calera y Amarillo, para el trabajo de investigación realizado por D. Jefferson Michael Marcheno Revilla para abordar su tesis doctoral sobre el Tratamiento de Drenajes Ácidos de Mina (DAM) y agua residual de plantas de beneficio a través de humedales de flujo subsuperficial, en el Distrito Minero Portovelo Zaruma dentro del programa de doctorado Agua y Desarrollo Sostenible.

El número total de muestras analizadas ha sido de 60 y los metales determinados en cada analítica han sido de 29.

Y para que conste a los efectos oportunos firmo el presente certificado

Universidad de Alicante

Alicante, 23 de julio de 2021

**SENTANA
GADEA IRENE
-48316901L**

Firmado digitalmente por
SENTANA GADEA IRENE
48316901L
Número de reconocimiento (RDP)
1-1-EL
www.firmadon.com-RECIBO-48316901L
Identificador (ID): 48316901L
SENTANA GADEA IRENE-48316901L
Fecha: 2021.07.23 09:52:19 +02'00'

Irene Sentana Gades



Tel. 96 590 3654 – Fax 96 590 9465
Campus de Sant Vicent del Raspeig
Ap. 99 E-03080 Alacant
e-mail: degraf@ua.es
web: <http://degraf.ua.es/es>