



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BIOFILTRACION DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RIO
AMARILLO POR MEDIO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS CON BASE
EN RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.

LOAYZA MANZANARES CLAUDIO SANTIAGO
INGENIERO QUÍMICO

MAZA ESPINOZA JUSTIN ANDREY
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BIOFILTRACION DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RIO
AMARILLO POR MEDIO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS CON
BASE EN RESIDUOS AGROINDUSTRIALES.

LOAYZA MANZANARES CLAUDIO SANTIAGO
INGENIERO QUÍMICO

MAZA ESPINOZA JUSTIN ANDREY
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

BIOFILTRACION DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RIO AMARILLO POR
MEDIO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS CON BASE EN RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES.

LOAYZA MANZANARES CLAUDIO SANTIAGO
INGENIERO QUÍMICO

MAZA ESPINOZA JUSTIN ANDREY
INGENIERO QUÍMICO

FERRER GUTIERREZ JUAN PEDRO

MACHALA, 24 DE SEPTIEMBRE DE 2021

MACHALA
2021

Biofiltración de metales pesados en aguas del Rio Amarillo por medio de humedales construidos con base en residuos agroindustriales

INFORME DE ORIGINALIDAD

5%

INDICE DE SIMILITUD

6%

FUENTES DE INTERNET

2%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	maecalidadambiental.files.wordpress.com	Fuente de Internet	1%
2	Submitted to Universidad Politecnica Salesiana del Ecuador	Trabajo del estudiante	1%
3	hdl.handle.net	Fuente de Internet	1%
4	www.scribd.com	Fuente de Internet	1%
5	www.doccity.com	Fuente de Internet	1%
6	dspace.esPOCH.edu.ec	Fuente de Internet	1%
7	Submitted to Universidad Nacional de Colombia	Trabajo del estudiante	<1%
8	ojs.tdea.edu.co		

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

Los que suscriben, LOAYZA MANZANARES CLAUDIO SANTIAGO y MAZA ESPINOZA JUSTIN ANDREY, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado BIOFILTRACION DE METALES PESADOS EN AGUAS DEL RIO AMARILLO POR MEDIO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS CON BASE EN RESIDUOS AGROINDUSTRIALES., 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



LOAYZA MANZANARES CLAUDIO
SANTIAGO
0705642056



MAZA ESPINOZA JUSTIN ANDREY
0707042685



DEDICATORIA

Dedico este trabajo de tesis con todo mi cariño y respeto a mi madre por haberme ayudado a cumplir cada meta que me he propuesto hasta ahora en mi vida; estos logros obtenidos se los debo a ella. Ya que me formó como un hombre lleno de valores y reglas a seguir en esta vida, los cuales son importantes para hoy en día seguir cumpliendo mis sueños. Gracias, madre.

Justin Andrey Maza Espinoza

Dedico este trabajo de tesis a Dios por guiarme en todo el trayecto de mi vida. A mis padres Ángel y Esperanza por su confianza y amor inculcados en mí en todo momento. A mis hermanos Ligia, Diana, Mayra y Darío por su apoyo incondicional, y a toda mi familia que de una u otra manera siempre han estado dispuestos a apoyarme para cumplir mis objetivos.

Claudio Santiago Loayza Manzanares

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a Dios por habernos brindado la oportunidad de tener una gran formación académica en la UTMACH y por permitirnos llegar a ser profesionales en la carrera que apreciamos, gracias a todos los docentes que fueron parte de todo este aprendizaje durante 5 años, esta tesis llega de conocimientos será útil para futuros egresados. Finalmente queremos agradecer a las personas que fueron parte fundamental de nuestro trabajo como lo es Ing. Juan Ferrer.

Justin Andrey Maza Espinoza

Claudio Loayza y Justin Maza

RESUMEN

AUTORES:

Egdo. Claudio Santiago Loayza Manzanares

Egdo. Justin Andrey Maza Espinoza

TUTOR:

Ing. Juan Pedro Ferrer Gutiérrez

Cuando se piensa en la calidad y conservación del agua, los humedales de flujo subsuperficial son una opción viable desde un punto de vista económico, con resultados eficaces en la remoción de agentes contaminantes de cuerpos hídricos que son afectados por los residuos de las industrias mineras. Los humedales artificiales son muy versátiles debido a que implementan técnicas para la recuperación del ecosistema que se encuentran ligados con los cuerpos de agua. Estos biofiltros son capaces de retener una variedad de metales pesados. El presente trabajo expone como objetivo primordial la evaluación de los humedales de flujo subsuperficial construidos a escala de laboratorio y su potencial aplicación en el tratamiento de cuerpos de agua contaminados por metales pesados. El diseño y construcción de los humedales se realizó en el sector El Pache, localidad donde se realizó la toma de muestra. Los humedales cuentan con las siguientes dimensiones: 0.40 m de largo, 0.20 m de ancho y 0.18 m de alto. Los humedales fueron rellenados por capas de piedra pómez, arena, grava, residuos agroindustriales (cáscara de cacao y cáscara de café). Para la siembra de las especies vegetales en el humedal se seleccionó especies autóctonas de la zona (bambú de la suerte y totora). Se determinó el tiempo de retención hidráulica que fue usado en el sistema de alimentación en los humedales obteniendo como valor alto y bajo 1,68 y 0,56 días. En el diseño experimental empleado se basó en 3 variables (tipo de especie vegetal, tipo de residuo agroindustrial y tiempo de retención hidráulica) 2 niveles (alto y bajo), realizándose 8 experimentos. Las aguas de Río Amarillo fueron seleccionadas para ser tratadas debido a los altos niveles de contaminación por los metales pesados que presentan. Se seleccionó 6 puntos de toma de muestra a lo largo del río, se realizaron 2 tomas de muestra, la primera en invierno y la segunda en verano con el objetivo de caracterizar las aguas del río. El muestreo se realizó entre los meses de marzo y junio del 2021. Los metales a analizar son Hierro, Arsénico, Cadmio, Plomo y Cobre. Para el análisis de las muestras de agua se empleó la técnica de

espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Obteniendo que los niveles de concentración encontrados en la temporada de verano fueron mayores a los de invierno esto se puede asociar al caudal. Se procedió a elegir el punto más contaminando a lo largo de río con la finalidad de muestrear ese punto para pasar la muestra a través del humedal. Se obtuvo como resultado altos porcentajes de remoción de los metales Fe (99,79%), As (99,53%), Cd (92,86%), Pb (98,75%) y Cu (98,46%). Esta remoción que se obtuvo en el segundo experimento, las variables que interactuaron en esta remoción son el tipo de especie vegetal (bambú de la suerte), el residuo agroindustrial (cáscara de café) y el tipo de retención de nivel alto (1,68). Las concentraciones obtenidas en los experimentos se compararon con los límites máximos permisibles establecidos en el TULSMA Libro VI Anexo I. Los ocho experimentos mostraron que las concentraciones de los metales analizados se encuentran por debajo de los límites permisibles de la normativa. Los humedales de flujo subsuperficial tienen un alto rendimiento de remoción de metales pesados.

Palabras clave: Metales pesados, humedales construidos, remoción, concentración, contaminación

ABSTRACT

AUTHORS:

Egdo. Claudio Santiago Loayza Manzanares

Egdo. Justin Andrey Maza Espinoza

TUTOR:

Ing. Juan Pedro Ferrer Gutiérrez

When considering water quality and conservation, subsurface flow wetlands are an economically viable option, with effective results in the removal of pollutants from water bodies that are affected by mining waste. Artificial wetlands are very versatile because they implement ecosystem recovery techniques that are linked to water bodies. These biofilters are able to retain a variety of heavy metals. The main objective of this paper is the evaluation of subsurface flow wetlands constructed at laboratory scale and their potential application in the treatment of bodies of water contaminated by heavy metals. The design and construction of the wetlands was carried out in the El Pache sector, where the sample was taken. The wetlands have the following dimensions: 0.40 cm long, 0.20 cm wide and 0.18 cm high. The wetlands were filled with layers of pumice stone, sand, gravel, agro-industrial waste (cocoa peel and coffee peel). Native species from the area (lucky bamboo and totora) were selected for planting plant species in the wetland. The water retention time that was used in the feeding system in the wetlands was determined, obtaining a high and low value of 1.68 and 0.56 days. The experimental design used was based on 3 variable (plant species type, agro-industrial residue type and HRT) 2 levels (high and low), with 8 experiments. The waters of the Yellow River were selected to be treated due to the high levels of pollution from heavy metals. Six sampling points were selected along the river, 2 sampling points were made, the first in winter and the second in summer in order to characterize the waters of the river. The sampling was carried out between March and June 2021. The metals to be analyzed are Iron, Arsenic, Cadmium, Lead and Copper. The inductively coupled plasma mass spectrometry technique was used for the analysis of water samples. Obtaining that the concentration levels found in the summer season were greater than those of winter this can be associated with the flow. The most polluted point along the river was selected in order to sample that point and pass the sample through the wetland. The results were high percentages of removal of the metals Fe (99.79%), As (99.53%), Cd (92.86%), Pb (98.75%) and Cu (98.46%). This

removal that was obtained in the second experiment, the variables that interacted in this removal are the type of plant species (lucky bamboo), the agro-industrial residue (coffee peel) and the type of high-level retention (1.68). The concentrations obtained in the experiments were compared with the maximum permissible limits set out in TULSMA Book VI Annex I. The eight experiments showed that the concentrations of the metals analysed are below the permissible limits of the regulations. Subsurface flux wetlands have a high heavy metal removal yield.

Keywords: Heavy metals, built wetlands, removal, concentration, contamination.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
ABSTRACT.....	V
ÍNDICES DE GRÁFICOS.....	XI
ÍNDICE DE TABLA	XIII
ÍNDICE DE ANEXOS	XIV
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	3
PROBLEMÁTICA	5
OBJETIVOS	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos	7
HIPÓTESIS.....	8
CAPÍTULO I	9
1. MARCO TEÓRICO	9
1.1. Metales Pesados.....	9
1.2. Normativa ambiental legal.....	10
1.3. Aguas de río.....	12
1.4. Contaminación de ríos	13

1.5. Sistema de tratamiento de aguas de río contaminado	14
1.5.1. El tratamiento biológico usando plantas	14
1.5.2. Tratamiento biológico usando microorganismos.....	15
1.5.3. Floculación o precipitación.....	16
1.5.4. Métodos electroquímicos	16
1.5.5. Ósmosis.....	16
1.5.6. Intercambio iónico	17
1.6. Humedales construidos	17
CAPÍTULO II	20
2. METODOLOGÍA	20
2.1. Tipo de diseño de Investigación	20
2.2. Identificación de variables	20
2.2.1. Variable Independiente	20
2.2.2. Variable dependiente	20
2.3. Población y Muestra	20
2.3.1. Población.....	20
2.3.2. Muestra.....	20
2.4. Ubicación de la Investigación.....	20
2.5. Localización de la toma de muestra.....	21
2.6. Materiales y métodos	21
2.6.1. Materiales de laboratorio	21
2.6.2. Equipos.....	22

2.6.3. Reactivos.....	22
2.6.4. Otros materiales	22
2.7. Desarrollo Experimental	22
2.7.1. Recolección de la muestra para la caracterización del agua del río.....	22
2.7.2. Preparación de la muestra	23
2.7.3. Análisis de muestra	23
2.7.4. Selección de la vegetación.....	23
2.7.5. Especificación de las dimensiones del humedal	24
2.7.6. Estructura interna del humedal	25
2.7.7. Ecuación para determinar el porcentaje de remoción de metales pesados	25
2.8. Diseño Factorial	26
2.9. Normativa ambiental TULSMA	27
CAPÍTULO III.....	29
3. RESULTADOS	29
3.1 Caracterización de muestras de agua en invierno y verano.	29
3.2. Evaluación de la eficiencia en la remoción de metales pesados del humedal de flujo subsuperficial, por medio de gráficas obtenidas.	32
3.2.1. Diagrama de Pareto Estandarizada para el porcentaje de remoción.....	32
3.2.2. Superficie de respuesta estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Pb, Cd y Cu.....	34
3.2.3. Análisis de ANOVA para porcentaje de remoción de Fe, As, Pb, Cd y Cu.....	36

3.3. Comparación de los valores obtenidos del efluente tratado en el humedal del flujo subsuperficial con la normativa ambiental ecuatoriana.....	37
3.3.1. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce.....	37
3.3.2. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego.....	38
3.3.3. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario.....	39
3.3.4. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces.....	41
CAPÍTULO IV	43
4. CONCLUSIONES	43
CAPÍTULO V.....	44
5. RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	53

ÍNDICES DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Contaminación química al agua.....	14
Gráfico 3. Totorá.....	15
Gráfico 2. Bambú de la suerte.....	15
Gráfico 4. Clasificación de humedales construidos según las características del flujo hidráulico.	17
Gráfico 5. Humedal artificial de flujo horizontal subsuperficial	19
Gráfico 6. Mapa de punto de muestreo de río amarillo	21
Gráfico 7. Caracterización de muestras de agua en época de invierno y verano.....	29
Gráfico 8. Diagrama de Pareto Estandarizada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu.....	32
Gráfico 8. Diagrama de Pareto Estandarizada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu.....	32
Gráfico 10. Análisis de Varianza para el porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y CuFuente: Elaboración propia	32
Gráfico 9. Superficie de Respuesta Estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y CuV.....	34
Gráfico 9. Superficie de Respuesta Estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu.....	34
Gráfico 9. Superficie de Respuesta Estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu.....	34
Gráfico 10. Análisis de Varianza para el porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu	34

Gráfico 10. Análisis de Varianza para el porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu	36
Gráfico 11. Límites de descarga aun cuerpo de agua dulce.....	37
Gráfico 11. Límites de descarga aun cuerpo de agua dulce.....	38
Gráfico 12. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego.....	39
Gráfico 12. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego.....	39
Gráfico 13. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario	40
Gráfico 13. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario.....	40
Gráfico 14. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces	41
Gráfico 14. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces	42
Gráfico 14. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces	42

ÍNDICE DE TABLA

	pág.
Tabla 1. Cuadro de variables y niveles	26
Tabla 2. Diseño factorial simple con tres factores y dos niveles	26
Tabla 3. Parámetros del libro VI del TULSMA	27
Tabla 4 . Caracterización de muestras de agua en época de invierno y verano.....	31
Tabla 5. Límites de descarga al cuerpo de agua dulce.....	37
Tabla 6. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego	38
Tabla 7. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario	39
Tabla 8. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces	41

ÍNDICE DE ANEXOS

	pág.
Anexo A: Toma de muestra de agua aleatoria en el Río Amarillo.....	53
Anexo B: Inicio en la construcción de los humedales artificiales.....	54
Anexo C: Colocación de la primera capa de piedra pómez	55
Anexo D: Segunda capa, grava de zeolita.....	56
Anexo E: Colocación del residuo agroindustrial (cáscara de cacao)	57
Anexo F: Colocación del residuo agroindustrial (cáscara de café).....	58
Anexo G: Llenado de los humedales con otra capa de zeolita y al final arena fina.....	59
Anexo H: Siembra y riego de la especie vegetal totora en el humedal artificial	60
Anexo I: Siembra y riego de la especie vegetal bambú de la suerte en el humedal artificial	61
Anexo J: Recipiente de alimentación para los humedales artificiales	62
Anexo K: Alimentación del humedal artificial (especie totora) con el agua del Río Amarillo.....	63
Anexo L: Alimentación del humedal artificial (especie bambú de la suerte) con el agua del Río Amarillo	64
Anexo M: Recolección de la muestra a la salida del humedal superficial para su respectivo análisis.....	65
Anexo N: Muestras a la salida del humedal artificial	66
Anexo O: Certificado de análisis las muestras del agua del Río Amarillo	67

INTRODUCCIÓN

La explotación minera en el Ecuador es una de las actividades más realizadas, debido a los réditos económicos que genera. Sin embargo, causa daños al medio ambiente por el uso de distintos químicos que se utilizan para extraer el mineral deseado. En el río amarillo desembocan la mayoría de las aguas residuales de la industria minera del sector Zaruma-Portovelo, esto se debe a que gran parte de las plantas de beneficio no existe un tratamiento para las aguas ácidas que se generan en los procesos de explotación, extracción y refinado de los minerales, siendo desechadas directamente al río. Cuando los minerales sulfurados se encuentran expuestos al aire libre, agua y procesos microbianos se generan los drenajes ácidos de mina (DAM), los cuales se caracterizan por su pH bajo y un porcentaje alto de metales pesados disueltos¹. Al momento que esta agua contaminada llega a los riachuelos, quebradas y ríos altera el ecosistema afectando a la flora, fauna y los recursos hídricos, los cuales al verse alterado su estructura química no se podría usar para propósitos agrícolas, industriales o consumo humano, cabe indicar que estas aguas residuales pueden filtrarse alcanzando los cuerpos de agua subterráneos generando su contaminación.

La mayoría de plantas de beneficio que funcionan en el sector minero el Pache generan cantidades elevadas de residuos conocidos como relaves, que son vertidos directamente al río sin ningún tipo de tratamiento previo, esto se debe a que el transporte de este residuo a las relaveras es costoso, por lo cual las plantas recurren a los ríos para la disposición final de los residuos mineros. Estos relaves contienen elevadas concentraciones de metales pesados, alterando la composición química del agua. Una de las alternativas a largo plazo para poder controlar la contaminación de estas aguas residuales es la construcción de humedales de flujo subsuperficial. Con el pasar del tiempo se han realizado distintos estudios los cuales han demostrado la eficiencia de los humedales en el tratamiento de las aguas residuales de la industria minera. Los humedales de flujo subsuperficial artificiales se asemejan a los humedales naturales, su proceso es el mismo (filtración, sedimentación, inmovilización física y química, descomposición química y biológica). Uno de los principales beneficios al utilizar dicho tratamiento es el bajo costo de operación para remover los agentes contaminantes². Se considera que los humedales artificiales de flujo subsuperficial son sistemas en los que ocurre un número importante

de procesos físicos, químicos y biológicos interrelacionados, los cuales constituyen una opción ambientalmente sostenible y de bajo costo para el tratamiento secundario y avanzado de aguas residuales de pequeños núcleos en áreas rurales. Debido a su nula demanda de energía y a lo sencillo de su explotación y mantenimiento, son una buena alternativa para el tratamiento de las aguas residuales de núcleos pequeños y del ámbito rural, debido a que pueden ser una solución óptima para la depuración de aguas residuales con flujos discontinuos o intermitentes.

JUSTIFICACIÓN

El Río Amarillo tradicionalmente se la usaba para evacuar desperdicios orgánicos, mediante los procesos biológicos la materia orgánica se degradaba. Sin embargo, en la actualidad se arrojan otros tipos de desperdicios como residuos de productos químicos nocivos, los cuales destruyen las diferentes formas de vida acuática y hacen difícil la tarea para que exista un proceso de biodegradación a partir de microorganismos. Estos contaminantes se desplazan al río de forma líquida provenientes de las diferentes plantas de beneficio que se encuentran a lo largo de dicho río. También se generan cuando los minerales sulfurados como la piritita y calcopiritita están en contacto con el oxígeno y el agua esto sucede en minas abandonadas o también en los acopios de los relaves mineros de la zona los cuales no se les da el control apropiado o su disposición final³. Los daños que se ocasionan todos estos desechos contaminantes en el río no solo repercuten en las personas y el ecosistema en el presente, además afectará a las futuras generaciones. Son pocas las tecnologías eficientes, económicas, viables para la zona que ayudan a minimizar la concentración de estos contaminantes altamente tóxicos en las aguas del río, por estos motivos en el presente caso de estudio se pretende diseñar humedales de flujo subsuperficial con la finalidad de remover los contaminantes que existen en dicha agua. Estos humedales han sido seleccionados en este estudio debido a que representan un bajo costo de operación y una alta efectividad, además que son estéticamente agradables y son sin duda, una opción muy interesante, pues con esta tecnología se realiza una integración ambiental excelente, porque sustituye edificios y máquinas por una plantación de especies vegetales herbácea perennes acuáticas (totora y bambú de la suerte), que reducen drásticamente los niveles de concentración de los metales pesados presentes en el agua.

El modelo de humedales artificiales es un complemento ideal para la depuración de aguas residuales convencional. Los humedales artificiales permiten complementar y solucionar los déficits que no cubren las instalaciones tradicionales. Las capas filtrantes empleadas para el humedal como los residuos agroindustriales son seleccionadas de las zonas aledañas, así como también las especies vegetales y demás capas filtrantes, aplicando los principios de la economía circular (el residuo se convierte en recurso), generando una disminución de costos de operación en la construcción de los humedales. Además de generar un menor gasto energético este sistema natural de depuración favorece los criterios de sostenibilidad, y ayuda a los municipios a tratar una mayor calidad de agua.

Esto repercute directamente en la calidad del efluente y favorece una mejora del estado de los ríos y los ecosistemas fluviales.

PROBLEMÁTICA

Hoy en día la contaminación de los cuerpos de agua por las constantes descargas de las aguas provenientes de la industria minera que no cuentan con un adecuado tratamiento sigue generando grandes problemáticas que afectan a los seres vivos que habitan en la zona. El principal factor de riesgo para numerosas intoxicaciones e infecciones es el intercambio fisiológico del agua, siempre que ésta se encuentre alterada, mediante contaminación, en sus parámetros físicos, químicos o biológicos. Dependiendo del uso que se vaya a hacer, es de máximo interés controlar analíticamente la calidad del agua. Pequeños cambios en la presencia de algunas sustancias pueden variar sensiblemente las propiedades del agua, hacerlas inservibles y hasta peligrosas para la salud.

Actualmente el aumento desordenado de Industrias mineras en la ciudad de Zaruma y Portovelo es muy notorio, debido a esto existe gran contaminación en el sector minero Pache localizado en los cantones mencionados debido a que estas empresas no cuentan con una planta de tratamiento de aguas residuales, y en consecuencia, el efluente del sistema de minería es vertido directamente al Río Amarillo sin ningún tratamiento previo, como consecuencia de esto las características del agua son alteradas causando mal olor, color amarillento, presencia de sustancias tóxicas en sus sedimentos, por los altos porcentajes de agentes contaminantes como: arsénico, cianuro, cadmio y otros metales pesados, lo cual genera un riesgo a la población, tanto en términos de salud por contacto directo o indirecto, así como, en términos de deterioro de los recursos hídricos. Además, se ve afectando directamente a la vida acuática y a los moradores de dicho Cantón los cuales usan las aguas del río para riego de cultivos, causando graves problemas a la salud al consumir estos alimentos contaminados y en la época de lluvias, presenta un gran problema debido a las inundaciones que causa hacia sus alrededores afectando algunos habitantes. Usualmente la contaminación del agua, no ha sido considerada como un elemento de riesgo valorado dentro de los peligros que puede representar para el hombre, y es por eso, que es importante que las personas tomemos conciencia de la necesidad del uso de tratamientos naturales para la remoción de contaminantes, siendo muy necesario en el sector y es una opción viable el uso de humedales flujo subsuperficial, el cual se presenta como un tratamiento económico con un diseño exento de complejidades, además de permitir usar como materia prima los desechos generados en el área agroindustrial de

la zona, de esta manera se puede proteger a la ciudadanía que vive en las riberas de este río y además preservar nuestro ecosistema.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Evaluar humedales construidos con base en residuos agroindustriales como tratamiento a las aguas del río amarillo contaminadas con metales pesados.

Objetivos Específicos

- Caracterizar las aguas del río Amarillo localizados en el sector minero Portovelo-Zaruma en temporada de invierno y temporada de verano.
- Evaluar la eficiencia en la remoción de metales pesados del humedal de flujo subsuperficial construido a través de un diseño experimental factorial simple.
- Comparar la calidad del efluente tratado en el humedal del flujo subsuperficial con la normativa ambiental ecuatoriana.

HIPÓTESIS

El diseño y construcción de humedales de flujo subsuperficial a escala laboratorio empleando material estéril, cascara de cacao y café como biofiltro y especies vegetales autóctonas representa una opción económica, técnicamente factible y adecuada para el tratamiento de las aguas del río Amarillo en el sector Portovelo-Zaruma.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Metales Pesados

Se conoce como metal al elemento químico que se encuentra colocado en la parte izquierda y central de la tabla periódica. Estos elementos se dividen como alcalinotérreos y metales alcalinos en las agrupaciones I y IIA, metales de transición y los grupos III Y IV A. El arsénico pertenece al grupo VA es un elemento intermedio el cual es estudiado con los otros metales⁴. Dentro de estos grupos existen metales los cuales son muy notables desde un enfoque toxicológico, las propiedades químicas se fundamentan en la estructura electrónica, las cuales condicionan la predilección del enlace en donde domina el enlace metálico, ubicado en medio de los átomos de igual elemento. Se caracteriza en la creación de sistemas cristalinos en donde los átomos reparten los electrones de gran parte de sus cercanías, y enlace iónico, en gran parte entre alcalinotérreo y metales alcalinos y no metales⁵. Es así, como los elementos de origen metálico pueden formar distintos compuestos, tales como:

- Compuestos inorgánicos
- Compuestos orgánicos
- Metales en estado elemental.

Los compuestos primordiales de los minerales que se encuentran en la corteza terrestre son los metales de estructura inorgánica, estos se conocen como los elementos químicos tóxicos más antiguos de principio natural. El encuentro entre el ser humano y los compuestos metálicos se da por medio del agua y alimentos, habitualmente en cantidades pequeñas, la toxicidad de estos metales en el transcurso del tiempo se ha asociado con la exhibición de personas que laboran en actividades relacionadas a la industria minera, fundiciones y metalurgia⁶. Los diferentes científicos toxicológicos que se dedicaron a la investigación de estos temas explican que las intoxicaciones graves se producen por metales que son utilizados en la minería como es el caso del mercurio, plomo, arsénico, cadmio, entre otros.

La industria minera es una de las que genera más contaminación desde el inicio de su proceso hasta la culminación de este. Cuando se procede con la excavación para la obtención de material a procesar, las rocas que contienen minerales sulfurados reaccionan químicamente con el aire o agua generando los drenajes ácidos de mina. Una vez que el

agua llega a un punto de acidez, aparece una bacteria conocida como “, *Tiobacillus Ferroxidante*” esta acelera las etapas de acidificación y oxidación, causando que los residuos de metales sean rápidamente lixiviados. Estos lixiviados por lo general llegan a las fuentes hídricas por medio de lluvias o corrientes superficiales, generando un grave deterioro en la calidad del agua⁷. Cabe indicar que la industria minera del Cantón Portovelo es común el uso del cianuro, mercurio y ácido sulfúrico, dentro del proceso de obtención del mineral deseado, estos elementos suelen derramarse, gotear y acoplarse al agua usada en el proceso, la cual tiene como destino final cuerpos cercanos de agua (ríos, lagos) generando altos niveles de contaminación³.

La capa superficial de la corteza terrestre o suelo también se ve afectada por la actividad minera, una anomalía biogeoquímica la cual se desarrolla al instante de la extracción es el incremento de las cantidades de microelementos que hay en el suelo transformándolos a niveles de macroelementos afectando de forma negativa la calidad del suelo; perjudicando directamente la labor que desarrollan los microorganismos en el suelo porque alteran las características físico-químicas del mismo, impidiendo que la materia orgánica se descomponga en el suelo⁸.

El terreno que pasa por un proceso de explotación y extracción minera abarca una gran cantidad de componentes residuales, escombros, entre otros, que generan dificultades para el crecimiento y desarrollo del revestimiento vegetal, donde las propiedades más enfáticas son: la nula o pequeña existencia de una estructura edáfica, merma del contenido de nutrientes elementales, cantidades bajas de contención de agua y existencia de componentes de origen tóxico⁹. Los metales suelen aglomerarse en la parte superficial del suelo donde quedan expuestos a la consumición de las raíces. Por lo general las plantas que son sembradas en un suelo contaminado absorben en mayor proporción oligoelementos y las concentraciones que se puede encontrar de estos en los vegetales es directamente proporcional con la concentración de los minerales en el suelo, el exceso de estos minerales en los alimentos altera sus propiedades ocasionando un grave peligro para quienes los consuman¹⁰.

1.2. Normativa ambiental legal

La Asamblea Nacional, de conformidad con las atribuciones que le confiere la Constitución de la República del Ecuador y la Ley Orgánica de la Función Legislativa, discutió y aprobó el Proyecto de LEY ORGÁNICA DE RECURSOS HÍDRICOS, USOS Y APROVECHAMIENTO DEL AGUA.

La Asamblea Nacional discutió y aprobó el PROYECTO DE LEY ORGÁNICA DE RECURSOS HÍDRICOS, USOS Y APROVECHAMIENTO DEL AGUA, en primer debate el 10 de noviembre de 2009; en segundo debate el 4, 6 y 13 de mayo de 2010, el 5 y 24 de junio de 2014; y, su objeción parcial el 31 de julio de 2014. En la sección Cuarta podemos ver los artículos sobre el aprovechamiento del Agua en Minería, entre los más importantes están:

Artículo 110.- Autorización de aprovechamiento.

Las actividades mineras deberán contar con la autorización de aprovechamiento productivo de las aguas que se utilicen, que será otorgada por la Autoridad Única del Agua, de conformidad con los procedimientos y requisitos establecidos en esta Ley y su Reglamento, para lo que se respetará estrictamente el orden de prelación que establece la Constitución, es decir, consumo humano, riego que garantice la soberanía alimentaria, caudal ecológico y actividades productivas. Al efecto, coordinará con la Autoridad Ambiental Nacional. Se regulará toda actividad que pueda afectar la calidad y cantidad de agua, y el equilibrio de los ecosistemas, en especial en las fuentes y zonas de recarga de agua. La sustentabilidad de los ecosistemas y el consumo humano serán prioritarios en el uso y aprovechamiento del agua. También deberá obtenerse la autorización de uso del agua para consumo humano en campamentos.

Artículo 111.- Protección en fuentes de agua.

La Autoridad Única del Agua y la Autoridad Ambiental Nacional emitirán las regulaciones necesarias para garantizar la conservación y el equilibrio de los ecosistemas, en especial de las fuentes y zonas de recarga de agua. La Autoridad Ambiental Nacional coordinará con la Autoridad Única del Agua, el monitoreo del sistema de manejo ambiental previsto en la respectiva licencia ambiental, emitida por aquella.

Artículo 112.- Devolución de las aguas.

El agua destinada para actividades mineras, se devolverá al cauce original de donde se la tomó o al cauce que sea más adecuado, con la obligación del usuario de tratarla antes de su descarga y vertido, de acuerdo con lo que establece el permiso ambiental y la Ley, la cual garantizará condiciones seguras que no afecten a los acuíferos de agua dulce en el subsuelo, fuentes de agua para consumo humano, riego, y abrevadero¹¹. Los límites de

descarga de metales pesados a un cuerpo de agua se encuentran en el libro VI del TULSMA.

1.3. Aguas de río

Las propiedades de origen hidroquímico de los rumbos fluviales se encuentran definidas, por las distintas variantes ambientales que se dan en la cuenca: flora, clima, actividades humanas y geología. Entre estas variables y geología son las propiedades naturales que tienen más influencia sobre el sistema y funcionamiento de un ecosistema fluvial¹². Un río cuenta con una composición química que viene definida por distintas causas concretas como:

- Procesos de evaporación
- Procesos biológicos
- Composición y cantidad de precipitación caída en la cuenca
- Geología en la cuenca
- Solubilidad de rocas
- Suelos
- Vegetación Terrestre
- Contaminación o vertidos de origen humano

Estos factores son de gran importancia, el análisis y estudio de cada uno nos permitirá conocer las propiedades del medio acuático y el modelo de ecosistema con el que nos hallemos¹³. Los gases más comunes que se encuentra en el agua natural vienen de las disoluciones de los gases atmosféricos primordialmente el CO₂, N₂ y O₂, también los generados por la constante actividad del ser humano (CO₂ y O₂) y aquellos que se crean por medio de la descomposición de origen aerobia y anaerobia (CO₂, CH₄, H₂S, N₂)¹⁴. La existencia de iones procede de la disolución de materiales de la corteza terrestre, encontrándose con más abundancia cationes como: Na, Ca, K, entre otros, (estos metales se pueden hallar en estructuras de especies complejas) y aniones CO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻. También iones que se encuentran en el agua de lluvia tales como H₃O⁺ y el HCO₃⁻¹⁵. Los iones alcalinos que tienen mayor presencia son el sodio y potasio cuya presencia se da en un medio acuoso esto se debe a los sistemas de meteorización en los minerales, mientras que los iones alcalinotérreos, que tienen mayor presencia en las aguas naturales es el Ca y Mg estos se encuentran como iones libres y conformando pares iónicos¹⁶.

1.4. Contaminación de ríos

En la actualidad la conservación de la naturaleza ha tomado gran relevancia desde los puntos de vista de un ciudadano común, así como los distintos sectores públicos; esto se ve retribuido en el desarrollo de leyes y proyectos a nivel global, los cuales buscan el cuidado del medio ambiente y el correcto manejo de elementos contaminantes. A partir de esto el cuidado de los recursos naturales toma gran relevancia, haciendo frente a los distintos inconvenientes vinculados con la sobreexplotación de los minerales y el aumento de la contaminación en los recursos hídricos¹⁷. Sobre este último tema, la falta de conocimiento de la importancia y empleo correcto de los recursos de origen natural, el accionar de procedimientos lucrativos inadecuados de parte de las personas naturales y pequeñas sociedades, además de políticas ambientales inapropiadas, son unos de los puntos críticos que provoca los altos niveles de contaminación en los recursos hídricos¹⁸.

Las sustancias que se encuentran concurrentemente en el agua abarcan una gran cantidad de químicos antropogénicos, es decir, cuyos artículos son derivados de las actividades de los seres humanos, estos tipos de contaminantes antropogénicos han aumentado su nivel y están causando severos daños a las propiedades fisicoquímicas del agua, esto se debe al exceso de las difusiones de origen industrial, la mala disposición final de residuos, derrames accidentales, aplicación de pesticidas y fungicidas, labores domiciliarias que abarcan una ineficiencia en la disposición de productos químicos, como son los de higiene personal, aceites usados, detergentes, entre otros¹⁹. Una de las industrias que más afectan el medio ambiente es la minería, debido a que en el proceso de obtención del mineral de interés se utilizan reactivos químicos, que al término del proceso son desechados directamente al río sin ningún tratamiento previo, lo que provoca la alteración de las propiedades del agua del río Amarillo, aumentando las concentraciones de los metales pesados en el agua y en los sedimentos²⁰.

Los metales pesados, pesticidas y otros contaminantes, crean vínculos químicos con las distintas porciones de sedimentos que se encuentran en el fondo donde son acumulados y luego desprendidos, por lo general en formas más tóxicas. Cuando la materia que se encuentra abarcada en los sedimentos se empieza a descomponer esto simboliza una demanda de oxígeno, una vez que esta se combina con la estratificación física, crea fondos anóxicos y produce la muerte de peces. Debido a la remineralización que ocurre en el lapso de los procesos de descomposición, provocan una continua adición de nutrientes generando la eutrofización en las aguas²¹.



Gráfico 1. Contaminación química al agua

Fuente:²²

1.5. Sistema de tratamiento de aguas de río contaminado

Estos sistemas se basan en la elaboración de distintos procesos de origen físico, químico y biológico por medio de los cuales se logra purificar las aguas residuales que son producidas por domicilios e industrias. También se los conoce como métodos de depuración de agua, el cual se basa en la reutilización del agua una vez que se hayan removido sus contaminantes, ya sea en la industria agrícola para riego o para verterla en los cauces naturales²³.

Debido al aumento de las concentraciones de contaminantes nuevos en el agua, la obligación para el cuidado del medio ambiente crece, enfocada en el tratamiento del agua, disminución de residuos, por lo cual es importante adoptar distintos métodos y tecnologías que ayuden a reducir los agentes contaminantes en el agua²⁴. Entre los principales métodos tenemos los siguientes:

1.5.1. El tratamiento biológico usando plantas

Se basa en la siembra de plantas fitorremediadoras las cuales absorben metales pesados, reduciendo las concentraciones de estos en el agua y suelos, estas pueden mostrar distintos tipos de resultados fisiológicos los cuales se clasifican como: excluyentes, indicadoras y acumuladoras²⁵. Los ciclos donde las plantas adquieren y logran acumular los metales pesados se los denomina:

Ciclo I. Esta parte del proceso trata sobre el traslado de los metales pesados en la parte interna de la planta y luego en el interior de las células. El tejido principal de entrada de

los metales es la raíz, estos arriban a través de difusión en el medio, por medio de intercambio catiónico flujo masivo. En las células de la raíz se encuentran cargas negativas, esto se da por la existencia de grupos carboxilos, los cuales tienen interacciones con las positivas de los metales, originando un equilibrio dinámico que permite el acceso hacia la parte interna celular²⁶.

Ciclo II. Los metales una vez que se encuentren dentro de la planta, son acomplejados por medio de los vínculos a ligandos determinados. Entre los agentes secuestrantes (quelantes) elaborado por las plantas están algunos aminoácidos, ácidos orgánicos y 2 clases de péptidos (metaloteínas y fitoquelatinas). Las metaloteínas tiene una alta cantidad de cisteína, este aminoácido puede crear complejos con cationes por medio de un grupo de sulfhidrilo.

Ciclo III. Esta fase implica la compartimentalización y de detoxificación, en este proceso el complejo ligando-metal, permanece detenido en la vacuola²⁷.



Gráfico 2. Totora



Gráfico 3. Bambú de la suerte

Fuente:²⁸

1.5.2. Tratamiento biológico usando microorganismos

Se enfoca en el aprovechamiento de los mecanismos de origen bioquímico y biológicos que los microorganismos poseen, esto tiene como finalidad de crear alteraciones en las propiedades de los contaminantes. Dado los estados de oxidación que puede presentar un metal, así como la especie que esté conformando, los microorganismos pueden ejecutar 2 modificaciones²⁹. El primero se conoce como lixiviación microbiana el cual consiste en la movilización del metal, pasando de una fase insoluble inicial a una fase soluble final, en estado acuoso. Mientras tanto el otro se basa en la inmovilización de los metales, en

donde se pasa de una fase soluble inicial a un estado acuoso a otro insoluble final es estado sólido³⁰.

1.5.3. Floculación o precipitación

Se basa en el uso de floculantes los cuales tienen características de generar que las partículas coloidales se aglutinen, generando una separación entre los sólidos del líquido. Los floculantes se encuentran constituidos por polímeros que ayudan a la creación de flóculos y también sirven como puentes para atraer partículas es estado de suspensión. Hay 3 clases de floculantes: catiónicos, aniónicos y no iónicos. Los catiónicos se usan para la sedimentación de partículas cuyo origen es orgánico; los aniónicos sedimentan partículas minerales, mientras que los no iónicos sedimentan partículas tanto de origen orgánico como inorgánico. La elección de estos aparte de depender de la procedencia de la partícula también se somete al pH de la solución donde se va a aplicar este tratamiento, este proceso requiere un ínfimo de agitación con el objetivo que no se rompa la cadena de polímero³¹.

1.5.4. Métodos electroquímicos

Se usan reacciones redox, estas reacciones son transportadas con apoyo de por medio de dos electrodos, cátodo y ánodo, los cuales están en una disolución sometidos con energía eléctrica. La electrocoagulación es el proceso que conlleva la generación de coagulante diluyendo de manera electrolítica los ánodos de aluminio o hierro para crear cationes. Los ánodos usados son denominados ánodos de castigo debido a que estos son consumidos en el proceso. El cátodo genera hidrógeno por medio de protones, estos son liberados mediante burbujas las cuales se elevan a la superficie. El hidrógeno permite que las partículas floten en la parte superficial, pudiendo ser retiradas³².

1.5.5. Ósmosis

En este tratamiento se usa una membrana selectiva con determinados tipos de iones, que ayudan a generar una desunión de origen físico de los solutos que están presentes en el agua. En la ósmosis inversa se usa una membrana semipermeable ayudando a la separación de soluciones con diferente concentración, donde se aplican presiones hidrostáticas que son superiores a las presiones osmóticas del flujo alimentado, de forma que los componentes son detenidos por medio de la membrana y el agua circula por medio de esta. Se emplea una membrana compacta, la cual se encuentra constituida por acetato

de celulosa, donde su espesor es alto esto se debe a que tiene que tolerar altas presiones. Las partículas retenidas suelen tener un tamaño de entre 0.001 y 0.001 μm ³³.

1.5.6. Intercambio iónico

Este método se basa en el intercambio de ciertos iones los cuales están presentes en la sustancia que se va a tratar con distintos iones que están en una disolución. Durante la aplicación de este método se pasa el fluido que se va a tratar por un intercambiador catiónico o aniónico sólidos, donde estos son sustituidos por cationes y aniones y OH^- . La eficacia de este proceso dependerá de distintas variables, como: la afinidad que tenga la resina por los iones, la temperatura del fluido, así como su difusión, concentración y pH ³⁴.

1.6. Humedales construidos

Un sistema de humedales se detalla comúnmente por el posicionamiento ya sea de la superficie del agua o el tipo de especies vegetales disponibles. En la mayoría de los casos los humedales naturales presentan un flujo superficial en donde se encuentra exhibida a la atmósfera: estos abarcan a los falanges, sectores pantanosos y campos inundados. Los humedales artificiales de flujo subsuperficial se encuentran diseñados para tratar diferentes tipos de aguas residuales, o para formar parte final de un tratamiento, su estructura es la de un lecho o también un canal el cual abarca un medio adecuado³⁵. El uso de la grava, roca triturada, arena y otros tipos de materiales del suelo, son los medios más usados, el medio vegetal que se utiliza comúnmente es aquellos que se encuentran en campos inundados, debido al diseño, la nivelación del agua se conserva por bajo de la superficie del medio. Las ventajas que pretende al tener un nivel subsuperficial del agua es evitar los malos olores además de prevenir que las personas tengan contacto con el agua residual parcialmente tratada³⁶.

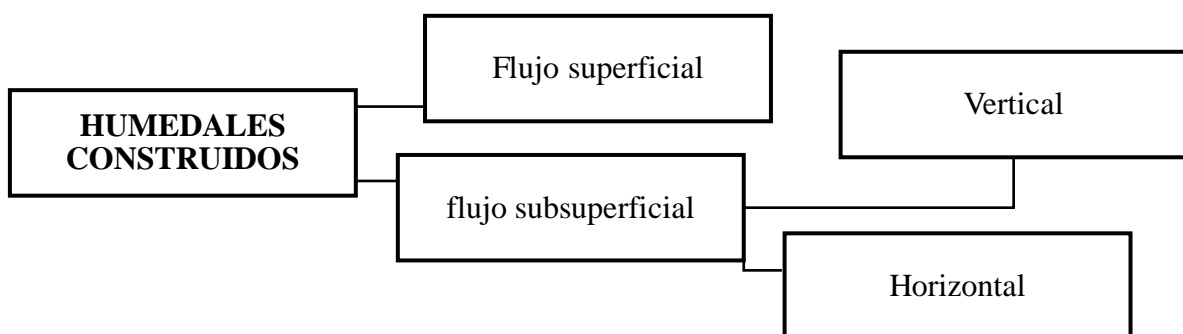


Gráfico 4. Clasificación de humedales construidos según las características del flujo hidráulico.

Fuente: Elaboración propia

Las reacciones que se forman de origen biológico están sujetas a la acción de los microorganismos los cuales se encuentran adheridos en la superficie del sustrato colocado, en el caso de los humedales de flujo subsuperficial el sustrato que se haya disponible abarca las raíces de la vegetación que se desarrolla en el medio, así como la superficie misma del medio³⁷. Los procesos de remoción físico en un humedal son capaces de generar una elevada eficiencia física a la hora de remover contaminantes. El tránsito del agua se da de forma lenta por medio de los humedales, esto se debe al flujo laminar y a la resistencia que otorgan las raíces y plantas flotables. Los sólidos se sedimentan debido a la baja velocidad de flujo que hay además de que este con frecuencia es laminar. Para evitar la suspensión del material particulado se usan esteras de plantas las cuales evitan dicho acontecimiento. De una forma más general podemos clásica los mecanismos físicos en: Filtración por los medios porosos y vías de raíces, sedimentación de sólidos suspendidos y coloides³⁸. Los procesos de remoción química hoy en día tienen una gran importancia en el tratamiento de aguas, debido a su alta efectividad para ayudar a la disminución de agentes contaminantes en el agua. En humedales podemos encontrar mecanismos químicos como: Precipitación de compuestos insolubles, descomposición por fenómenos de oxidación³⁹. Los procesos de remoción biológica son uno de los más importantes en los humedales. Debido a que las plantas tienen una alta efectividad para la remoción de contaminantes además de tomar nutrientes importantes los cuales son empleados para su metabolismo tales como fosfato, amonio y nitratos, también acumulan metales pesados como plomo y cadmio los cuales presentan una alta toxicidad si no se los maneja de forma adecuada. El tiempo de la remoción de los contaminantes por las plantas es variado, depende de la velocidad de crecimiento de las plantas y la cantidad de contaminante que se encuentre. Los mecanismos biológicos que podemos encontrar en los humedales son: Nitrificación en zona aeróbica degradación de materia orgánica y consumo de materia orgánica⁴⁰.

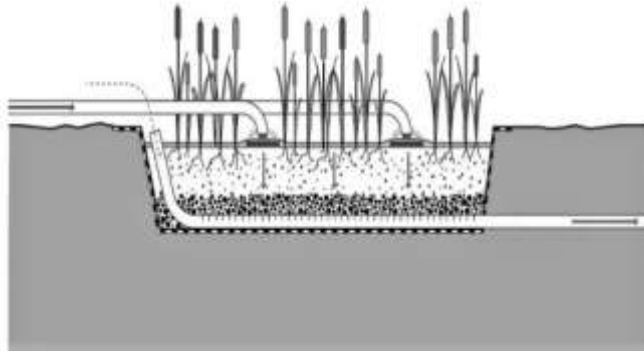


Gráfico 5. Humedal artificial de flujo horizontal subsuperficial

Fuente:⁴¹

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1. Tipo de diseño de Investigación

La presente investigación se desarrolló de manera experimental, donde los datos obtenidos de los distintos análisis tienen como finalidad comprobar hipótesis y realizar comparaciones, a partir de la manipulación de variables independientes y su efecto sobre el grado de remoción de metales pesados.

2.2. Identificación de variables

2.2.1. Variable Independiente

- Tipo de residuo agroindustrial
- Tipo de especies vegetales
- Tiempo de retención hidráulica

2.2.2. Variable dependiente

- Porcentaje de remoción de metales pesados

2.3. Población y Muestra

2.3.1. Población

A lo largo del Río Amarillo en 6 puntos establecidos en el cantón Portovelo de la Provincia del Oro.

2.3.2. Muestra

Agua proveniente del río amarillo tomada en 6 puntos estratégicos en invierno y verano.

2.4. Ubicación de la Investigación

La investigación se realizó en los meses de diciembre del 2020 a marzo del 2021 en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud en la Universidad Técnica de Machala, localizado en la Av. Panamericana Km. 5 ½ Vía a Pasaje, en esta institución se realizó la preparación de las muestras tomadas en el río Amarillo. La obtención de los porcentajes de remoción se los realizó en los Laboratorios de la Universidad de Alicante en España, en tanto el diseño y armado de los humedales se elaboró en la parroquia rural Ayapamba, perteneciente al cantón Paccha, provincia de El Oro.

2.5. Localización de la toma de muestra

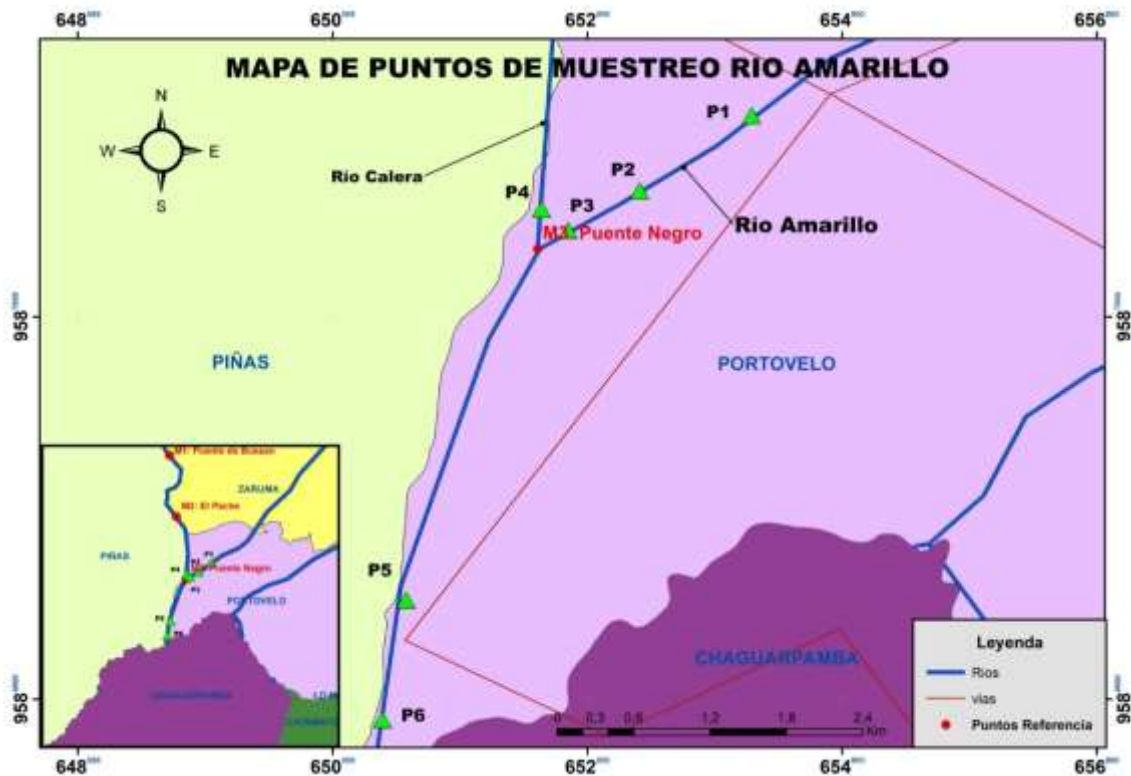


Gráfico 6. Mapa de punto de muestreo de río amarillo

La toma de muestra de agua del río Amarillo fue en los meses de marzo y junio del 2021, cada muestreo se realizó en temporadas diferentes empezando en invierno y otra en verano, el sector de nuestro forma parte del Distrito Minero Portovelo-Zaruma, Provincia de El Oro. A lo largo del río Amarillo se tomaron 6 muestras de agua como indica el **Gráfico 5** Cabe mencionar que el punto 6 fue seleccionado para alimentar el humedal de flujo subsuperficial, debido que existe una mayor concentración de metales pesados en ese punto.

2.6. Materiales y métodos

2.6.1. Materiales de laboratorio

- Bata de laboratorio
- Mascarillas desechables
- Guantes desechables
- Vasos de precipitación 50ml, 100ml
- Frascos ámbar 1L
- Bidón de agua 20 lt

- Manguera plástica transparente
- Válvulas de bola ½
- Tinajas
- Pipetas volumétricas 10,20 ml
- Vaso de precipitación de 250 ml
- Papel filtro
- Píseta
- Embudo

2.6.2. Equipos

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

2.6.3. Reactivos

- Agua ultrapura
- Ácido Nítrico

2.6.4. Otros materiales

- Arena
- Piedra pómez
- Grava
- Totora
- Bambú de la suerte
- Cáscara de cacao
- Cáscara de café

2.7. Desarrollo Experimental

2.7.1. Recolección de la muestra para la caracterización del agua del río

La toma de muestras de agua del río Amarillo se realizaron en 6 puntos estratégicos, se realizó 2 muestreos, uno en temporada de invierno donde el caudal del río es alto y otro en temporada de verano donde el caudal del río es bajo, se tomó un volumen de muestra de 1 litro que se colocó en recipientes ámbar, como lo indica la norma INEN 2169:

2013⁴², cabe indicar que las muestras fueron tomadas a 2 m de la orilla del río y a 0,5 m de profundidad, como se muestra en el [anexo 1](#). Posteriormente tomadas las muestras se las colocó en un cooler a una temperatura de -4 °C para su conservación hasta llegar al laboratorio.

2.7.2. Preparación de la muestra

Las muestras fueron preparadas previamente a su envío al laboratorio, se realizó un filtrado con la finalidad de eliminar la materia orgánica y sólidos en suspensión, luego se acidifica cada muestra con 1 ml de ácido nítrico con una concentración del 37%, con la finalidad de que estas se conserven hasta llegar al laboratorio. Tal como se muestra en el [anexo 14](#).

2.7.3. Análisis de muestra

El análisis y medición de las concentraciones de metales pesados que se encuentra en las muestras de aguas del Río Amarillo se realizó por medio del empleo de la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Estas muestras fueron enviadas al laboratorio de la Universidad de Alicante, España. Tal como se muestra en el [anexo 15](#).

2.7.4. Selección de la vegetación

La vegetación desempeña un papel importante en el tratamiento de aguas de río especialmente en el estímulo de procesos microbianos del retiro del metal. La selección de plantas es una importante etapa para alcanzar un tratamiento acertado. Sin embargo, poco trabajo existe en la selección apropiada de la especie de planta para los humedales, todo esto puede tener implicaciones importantes para el éxito a largo plazo de un proyecto⁴³. Puesto que las aguas de río son ácidas y contiene altas cantidades de metales, las plantas tienen que ser seleccionadas considerando su capacidad de resistir estas condiciones. Además, la selección de la vegetación se debe hacer basándose en el conocimiento de condiciones locales, y su capacidad de proporcionar las funciones requeridas²⁷. La vegetación elegida para el desarrollo de la experimentación son la *Dracaena sandariana* (Bambú de la suerte) y la *Schoenoplectus californicus* (Totora). Las plantas una vez recolectadas pasaron por un periodo de adaptación al medio que duró de 2 semanas. Posteriormente se colocó la vegetación correspondiente tanto la Totora y Bambú de la suerte, en el humedal N° 1 y N° 2, al 70% de la superficie del humedal 1 y al 70% de la superficie del humedal 2. Tal como se muestra en los [anexos 8 y 9](#).

2.7.5. Especificación de las dimensiones del humedal

En la construcción de los humedales, se usó 2 recipientes de plástico, con medidas: 18 cm de alto, 20 cm de ancho y 40 cm de largo. Se coloca en el fondo del recipiente una válvula para tomar la muestra, una vez que se haya filtrado el agua por el humedal.

Se realizó la instalación de 2 tanques de alimentación con capacidad de 20 litros los cuales se utilizan como tanques de suministro del agua contaminada del río Amarillo para el humedal, en el cual también tendrá una válvula de bola ½ para controlar el caudal de agua que se requiere en el humedal.

Caudal

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

Dónde:

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

$V =$ Volumen (m^3)

$t =$ Tiempo (día)

Volumen del humedal w

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

Dónde:

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

$l =$ Longitud del humedal (m)

$w =$ Ancho del humedal (m)

$d =$ Profundidad del humedal (m)

Tiempo de Retención Hidráulica

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

Dónde:

TRH = *Tiempo de residencia hidráulico (días)*

V_H = *Volumen del humedal (m³)*

Q_A = *Caudal de alimentación (m³ / día)*

2.7.6. Estructura interna del humedal

La estructura interna del humedal fue rellenada con una capa de material filtrante como piedra pómez de 13 mm de espesor y de tamaño uniforme, seguido de una capa de zeolita de 2 mm de espesor, continuando con una capa de arena fina y posteriormente se colocó los residuos agroindustriales (cáscara de café y cacao). Luego de colocar los residuos agroindustriales se volvió a agregar una nueva capa de piedra pómez de 8 mm de espesor, siguiendo con una capa de zeolita de mismo espesor y una última capa de arena, para luego proceder con la siembra de las especies vegetales seleccionadas para este proceso. Tal como se muestra en los [anexos 3](#) hasta el [anexo 7](#).

2.7.7. Ecuación para determinar el porcentaje de remoción de metales pesados

Se comparo las concentraciones iniciales de metales pesados presentes en las aguas del Río Amarillo en el Distrito Minero Portovelo-Zaruma con las concentraciones finales de las muestras de agua una vez pasadas por el humedal de flujo subsuperficial. Para obtener el porcentaje de remoción se emplea la siguiente ecuación:

$$\% p = \frac{CI\ in - CF\ out}{CI\ in} * 100 \quad \text{Ec (4)}$$

Dónde:

$\% p$ = Porcentaje de remoción (%)

$CI\ in$ = Concentración inicial de metales pesados en muestra de agua (mg/L)

CF_{out} = Concentración final de metales pesados en muestra de agua (mg/L)

2.8. Diseño Factorial

El diseño factorial experimental que se seleccionó es de 2^k evaluando el tiempo de retención, tipo de vegetación, tipo de residuos, se aplicará en el programa Statgraphics.

TABLA 1. Cuadro de variables y niveles

Variables	Niveles	
	Bajo (-)	Alto (+)
tipo de especie vegetal	Totora	Bambú de la suerte
Tipo de residuo agroindustrial	Cacao	Café
Tiempo de residencia hidráulico	0,56	1,68

Fuente: Elaboración propia

TABLA 2. Diseño factorial simple con tres factores y dos niveles

Experimento	Tipo de especie vegetal	Tipo de residuo agroindustrial	Tiempo de residencia hidráulico (días)
1	<i>Dracaena sanderiana</i>	Cáscara de café	1,68
2	<i>Schoenoplectus californicus</i>	Cáscara de café	1,68
3	<i>Schoenoplectus californicus</i>	Cáscara de cacao	0,56
4	<i>Dracaena sanderiana</i>	Cáscara de cacao	0,56

5	<i>Dracaena sandariana</i>	Cáscara de cacao	1,68
6	<i>Schoenoplectus californicus</i>	Cáscara de cacao	1,68
7	<i>Dracaena sandariana</i>	Cascarilla de café	0,56
8	<i>Schoenoplectus californicus</i>	Cascarilla de café	0,56

Fuente: Elaboración propia

2.9. 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 esta por humedales construidos serán comparados con el libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria.

TABLA 3. Parámetros del libro VI del TULSMA

DESCARGA A UN CUERPO DE AGUA DULCE			
Contaminantes	Simbología	Unidad	LMP
Hierro	Fe	mg/L	10,0
Arsénico	As	mg/L	0,1
Cadmio	Cd	mg/L	0,02
Plomo	Pb	mg/L	0,2
Cobre	Cu	mg/L	1,0
CRITERIOS DE CALIDAD PARA AGUAS DE USO AGRÍCOLA O DE RIEGO			
Contaminantes	Simbología	Unidad	LMP
Hierro	Fe	mg/L	5,0
Arsénico	As	mg/L	0,1
Cadmio	Cd	mg/L	0,01
Plomo	Pb	mg/L	0,05
Cobre	Cu	mg/L	2,0

CRITERIOS DE CALIDAD PARA AGUAS DE USO PECUARIO

Contaminantes	Simbología	Unidad	LMP
Hierro	Fe	mg/L	1,0
Arsénico	As	mg/L	0,2
Cadmio	Cd	mg/L	0,05
Plomo	Pb	mg/L	0,05
Cobre	Cu	mg/L	0,5

**CRITERIOS DE CALIDAD ADMISIBLES PARA LA PRESERVACIÓN DE
LA FLORA Y FAUNA EN AGUAS DULCES**

Contaminantes	Simbología	Unidad	LMP
Hierro	Fe	mg/L	0,3
Arsénico	As	mg/L	0,05
Cadmio	Cd	mg/L	0,001
Plomo	Pb	mg/L	-
Cobre	Cu	mg/L	0,02

Fuente: Elaborado por los autores con información tomada del
TULSMA, Libro VI, Anexo I.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de muestras de agua en invierno y verano.

Para la caracterización de las aguas del río Amarillo localizados en el sector minero Portovelo-Zaruma en temporada de invierno y temporada de verano se establecieron 6 puntos de muestreo (m1, m2,m3,m4,m5,m6) a lo largo del río Amarillo que empezó desde la ciudadela 28 de Septiembre hasta el garaje de maquinaria pesada del Municipio de Portovelo municipal (vía al Pindo), para conocer la concentración de los metales pesados que se encuentran en las aguas del río como: arsénico (As), plomo (Pb), hierro (Fe), cobre (Cu), y cadmio (Cd). El 06 de marzo de 2021 en época de invierno y el 12 de junio de 2021 en verano, se recolectaron las muestras, posteriormente fueron enviadas a España para sus análisis en el laboratorio de la Universidad de Alicante. Los resultados obtenidos se muestran en la **Gráfica 2**.

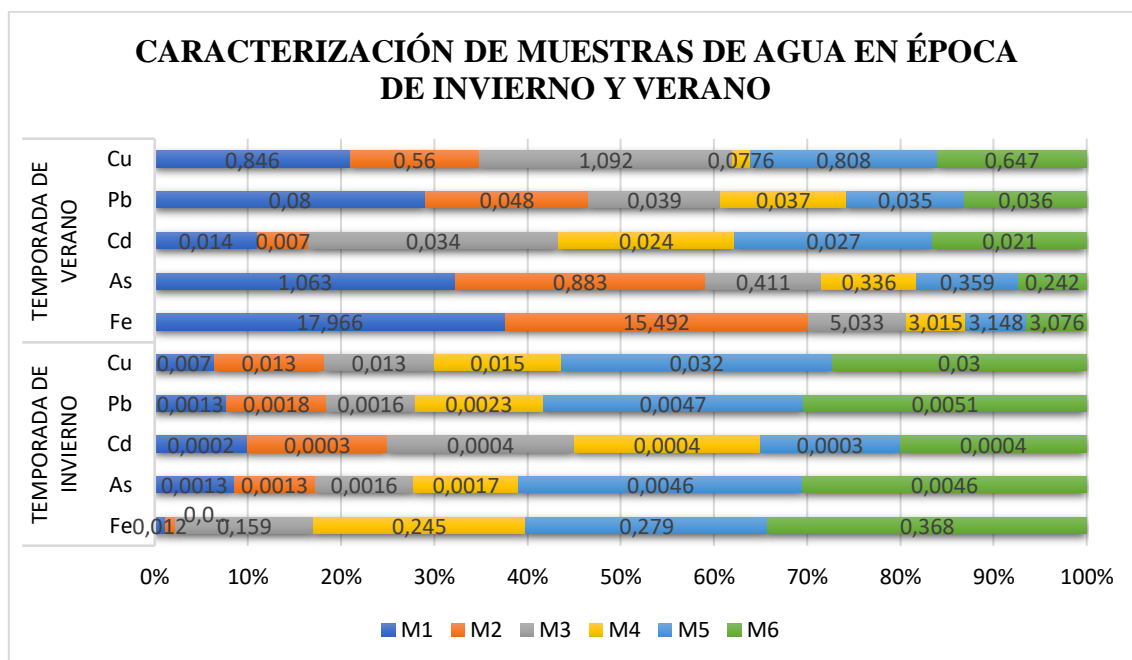


Gráfico 7. Caracterización de muestras de agua en época de invierno y verano

Fuente: Elaboración propia

Se puede observar en la Tabla 4 que en la temporada de invierno las concentraciones de Fe, As, Cd, Pb y Cu presentes en las 6 muestras agua del río son inferiores a las concentraciones de verano, debido a que el caudal del río en temporada de invierno es mayor que el de verano, provocando una dilución de los metales pesados que se encuentran en el río. Los presentes datos coinciden con los autores⁴⁴&⁴⁵ donde sus análisis demuestran que las concentraciones de metales pesados en el agua de las cuencas de los ríos superad significativamente las normativas ambientales, en temporadas secas. De acuerdo con los resultados obtenidos en la temporada de verano el Fe excede un 79,66 %, de los límites permisibles de la normativa Tulsma, en cuanto el As supera 10 veces más LMP, mientras que los metales como Cd, Pb y Cu se encuentran dentro de los rangos permitidos de concentración, estos resultados fueron comparados con otros autores⁴⁶ los cuales caracterizaron las aguas del rio amarillo en invierno obteniendo concentraciones de As <0,010, Fe <0,20, Cd<0,002, Pb 0,002 y Cu 0,002. Estas concentraciones son semejantes a las realizadas en esta investigación.

TABLA 4 . Caracterización de muestras de agua en época de invierno y verano

Número de muestra	Coordenadas UTM	pH	Hora	Concentración de metales (ppm)					pH	Concentración de metales (ppm)				
				Temporada de Invierno						Temporada de Verano				
				Fe	As	Cd	Pb	Cu		Fe	As	Cd	Pb	Cu
M1	E 651568 N 9587830	6,49	8:40 am	0,012	0,0013	0,0002	0,0013	0,007	5,65	17,966	1,063	0,014	0,080	0,846
M2	E 650577 N 9584779	6,73	9:00 am	0,012	0,0013	0,0003	0,0018	0,013	5,94	15,492	0,883	0,007	0,048	0,560
M3	E 651720 N 9583820	6,50	9:20 am	0,159	0,0016	0,0004	0,0016	0,013	6,00	5,033	0,411	0,034	0,039	1,092
M4	E651720 N 9587793	6,55	9:40 am	0,245	0,0017	0,0004	0,0023	0,015	5,65	3,015	0,336	0,024	0,037	0,0776
M5	E 652311 N 9588204	5,93	10:00 am	0,279	0,0046	0,0003	0,0047	0,032	5,93	3,148	0,359	0,027	0,035	0,808
M6	E 653089 N 9588837	6,54	10:20 am	0,368	0,0046	0,0004	0,0051	0,030	6,40	3,076	0,242	0,021	0,036	0,647

Fuente: Elaboración propia

3.2. Evaluación de la eficiencia en la remoción de metales pesados del humedal de flujo subsuperficial, por media de gráficas obtenidas.

3.2.1. Diagrama de Pareto Estandarizada para el porcentaje de remoción

El diagrama de Pareto permite observar los valores absolutos de los efectos estandarizados desde el efecto más alto al efecto más bajo.

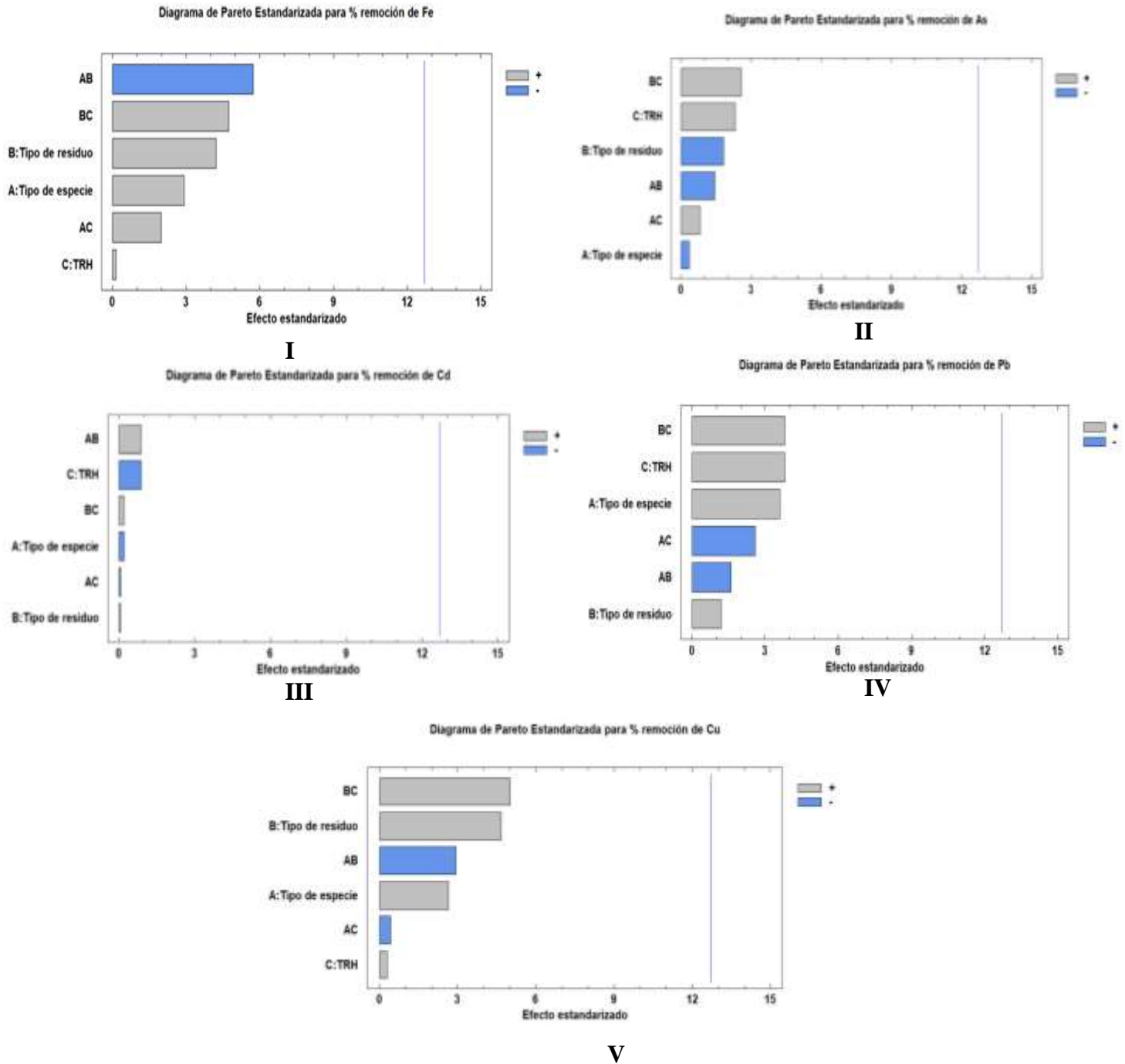


Gráfico 9. Diagrama de Pareto Estandarizada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu

Fuente: Elaboración propia

Por medio de la construcción de los diagramas de Pareto que se encuentran en la Gráfica 1 se puede observar los diferentes efectos e interacciones entre las variables que se dieron durante el proceso de remoción de los metales, donde las variables que forman parte de la gráfica son:

- **A:** tipo de especie
- **B:** tipo de residuo
- **C:** TRH (Tiempo de retención hidráulica)

En el caso del metal Fe (I), se puede definir que la interacción entre los factores BC, generaron una mayor cantidad de remoción del metal, así como también los factores AC, mientras tanto la interacción de los factores AB provocaron un menor porcentaje en la remoción del Fe. La remoción de As (II) que presenta el diagrama nos indica que la interacción entre los factores BC producen una mayor remoción del metal, así como el factor C, se puede observar que los efectos del factor B crea un menor porcentaje de remoción. Para la remoción del Cd (III) se tuvo que la interacción obtuvo un porcentaje de remoción mayor fue AB, así también BC, mientras tanto el factor C tuvo un menor porcentaje de remoción. El diagrama de remoción de Pb(IV) muestra que los factores que tuvieron una mayor remoción son B y C, además del factor A el cual demuestra una gran retención de los metales por medio de la especie vegetal estos datos fueron comparados con otros autores²⁶ donde se puede apreciar que la Tatora logra retener mayor concentración de plomo en las hojas que en la raíz, recalando que el rendimiento de acumulación baja a medida que aumenta la concentración de plomo en el agua. En la remoción del Cu(V) se aprecia que la interacción entre los factores BC tuvo un mayor porcentaje de remoción así también el factor B, mientras tanto la interacción de los factores AB generó un menor porcentaje en la remoción.

3.2.2. Superficie de respuesta estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Pb, Cd y Cu.

El gráfico de superficie de respuesta permite optimizar la variable respuesta y observar cómo los cambios la afectan.

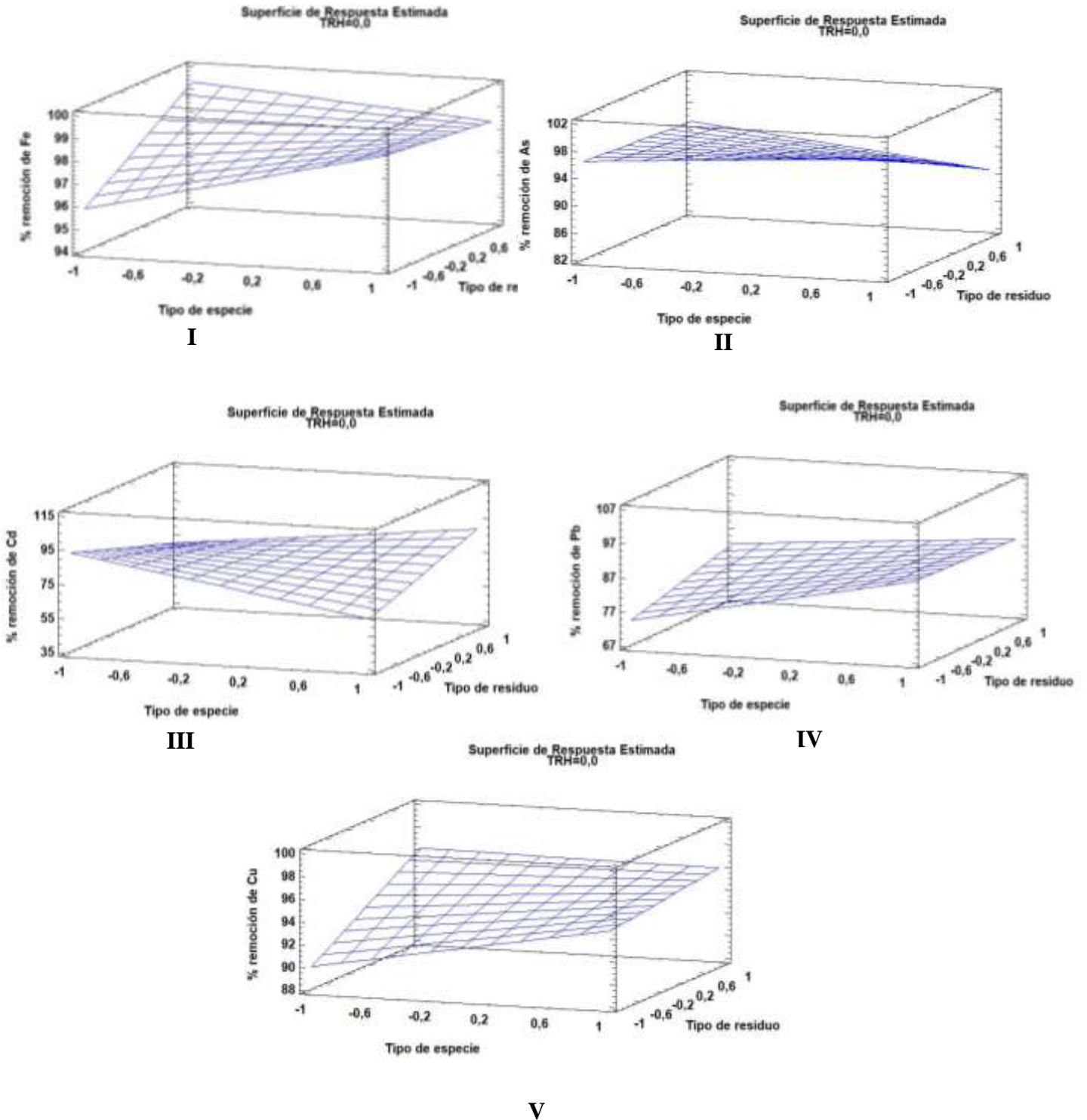


Gráfico 12. Superficie de Respuesta Estimada para porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu
Fuente: Elaboración propia

Por medio del desarrollo de las gráficas de Superficie de Respuesta Estimada que se encuentra el Gráfico 4. En el caso de Fe y Cu estos tienen puntos iguales, el más alto se ubica en el tipo de residuo nivel alto (cáscara de café) y el tipo de especie vegetal nivel bajo (totora), en estas dos variables se consigue una mayor remoción del Fe. Los metales As y Cd presentan puntos de similar ubicación, el punto más alto se sitúa en el tipo de especie nivel bajo (totora) y el tipo de residuo en su nivel bajo (cáscara de cacao), lo cual indica que estas dos variables consiguen una mayor remoción de As y Cd. Estos datos fueron comparados con⁴⁷ donde el uso de residuos agroindustriales como la cáscara de café demostraron tener remociones de entre el 73% y 93%. Para Pb se obtiene una mayor remoción en el nivel alto de tipo de especie vegetal (bambú de la suerte) y su nivel bajo en tipo de residuo (cáscara de cacao), siendo estas dos variables las que generan una disminución de la concentración del Pb. Estos resultados fueron comparados con otros autores⁴⁸, los cuales mencionan haber logrado más del 70% de remoción de elementos contaminantes como metales pesados, empleando diferentes configuraciones con residuos agroindustriales y especies vegetales nativas con la capacidad de tolerancia de las mismas para el manejo del estrés del contaminante. Esto demuestra que la aplicación tecnológica de los humedales es eficaz.

3.2.3. Análisis de ANOVA para porcentaje de remoción de Fe, As, Pb, Cd y Cu

Análisis de Varianza para % remoción de Fe					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de especie	2,14245	1	2,14245	8,50	0,2104
B: Tipo de residuo	4,5	1	4,5	17,85	0,1479
C: TRH	0,005	1	0,005	0,02	0,9109
AB	8,2418	1	8,2418	32,70	0,1102
AC	0,98	1	0,98	3,89	0,2988
BC	5,61125	1	5,61125	22,26	0,1330
Error total	0,25205	1	0,25205		
Total (corr.)	21,7325	7			

I

Análisis de Varianza para % remoción de As					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de especie	1,60205	1	1,60205	0,12	0,7878
B: Tipo de residuo	44,18	1	44,18	3,31	0,3201
C: TRH	72,4808	1	72,4808	5,42	0,2582
AB	27,6025	1	27,6025	2,07	0,3870
AC	8,94645	1	8,94645	0,67	0,5635
BC	89,2448	1	89,2448	6,68	0,2351
Error total	13,3644	1	13,3644		
Total (corr.)	257,421	7			

II

Análisis de Varianza para % remoción de Cd					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de especie	57,4592	1	57,4592	0,04	0,8743
B: Tipo de residuo	6,37245	1	6,37245	0,00	0,9576
C: TRH	1077,87	1	1077,87	0,75	0,5454
AB	1077,87	1	1077,87	0,75	0,5454
AC	6,37245	1	6,37245	0,00	0,9576
BC	57,4592	1	57,4592	0,04	0,8743
Error total	1435,41	1	1435,41		
Total (corr.)	3718,82	7			

III

Análisis de Varianza para % remoción de Pb					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de especie	253,125	1	253,125	12,96	0,1725
B: Tipo de residuo	28,125	1	28,125	1,44	0,4423
C: TRH	282,031	1	282,031	14,44	0,1638
AB	50,0	1	50,0	2,56	0,3556
AC	132,031	1	132,031	6,76	0,2338
BC	282,032	1	282,032	14,44	0,1638
Error total	19,5313	1	19,5313		
Total (corr.)	1046,88	7			

IV

Análisis de Varianza para % remoción de Cu					
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tipo de especie	9,54845	1	9,54845	7,01	0,2298
B: Tipo de residuo	29,5681	1	29,5681	21,72	0,1346
C: TRH	0,11045	1	0,11045	0,08	0,8233
AB	11,7613	1	11,7613	8,64	0,2088
AC	0,25205	1	0,25205	0,19	0,7413
BC	34,1964	1	34,1964	25,12	0,1254
Error total	1,36125	1	1,36125		
Total (corr.)	86,7979	7			

V

Gráfico 15. Análisis de Varianza para el porcentaje de remoción de Fe, As, Cd, Pb y Cu

Fuente: Elaboración propia

En el Gráfico 5 se puede observar los análisis de varianza para la remoción de los metales Fe, As, Cd, Pb y Cu, donde los factores son tipo de especie vegetal, tipo de residuo agroindustrial y tiempo de residencia. Por medio de un diseño multifactorial, se observa las interacciones que se crean entre los factores, en los 8 experimentos de acuerdo con el análisis de presentan una significancia mayor a ($P < 0,05$) lo cual indica que cualquier configuración interna del humedal tendrá una alta efectividad en la remoción de metales pesados estos resultados fueron comparados con otros autores²⁶, donde los resultados demuestran tener una significancia mayor en las 2 configuraciones distintas que se usaron en el humedal, por lo cual el rendimiento de este humedal es alto.

3.3. Comparación de los valores obtenidos del efluente tratado en el humedal del flujo subsuperficial con la normativa ambiental ecuatoriana.

3.3.1. Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

Los datos comparados con las tablas 5,6,7,8 comprenden al agua tratada del humedal de experimento 2.

TABLA 5. Límites de descarga al cuerpo de agua dulce

Parámetros	Agua tratada en el humedal	Límite máximo permisible en la normativa.
Hierro	0,038	10,0
Arsénico	0,004	0,1
Cadmio	0.0011	0,02
Plomo	0.0012	0,2
Cobre	0.012	1,0

Fuente: Elaboración propia

La tabla 5 muestra la comparación del agua tratada en el humedal de flujo subsuperficial con los límites máximo permisible en la normativa, de los metales Fe, As, Cd, Pb y Cu, en base a las concentraciones de los metales pesados que fueron removidos dentro del humedal, se puede afirmar que el rendimiento del humedal fue efectivo disminuyendo considerablemente las concentración de estos metales, en especial el Fe y As cuyos valores superan los LMP, cabe recalcar que las concentraciones del Cd, Pb y Cu en el agua antes de entrar al humedal se encontraban dentro de los LMP. Sin embargo, sus

concentraciones igual fueron reducidas, lo cual beneficia a la comunidad del sector Portovelo, debido a que una parte de la población vive a orillas del río, usando esta agua para uso cotidiano, esto provocar con el tiempo la acumulación excesiva de estos metales en el cuerpo generando enfermedades terminales con el tiempo, estos datos fueron comparados con⁴⁷, el cual indica que elevadas concentraciones de metales en el organismo de los seres vivos alteran los procesos bioquímicos y fisiológicos ocasionando diversas patologías, y efectos teratogénicos y cáncer.

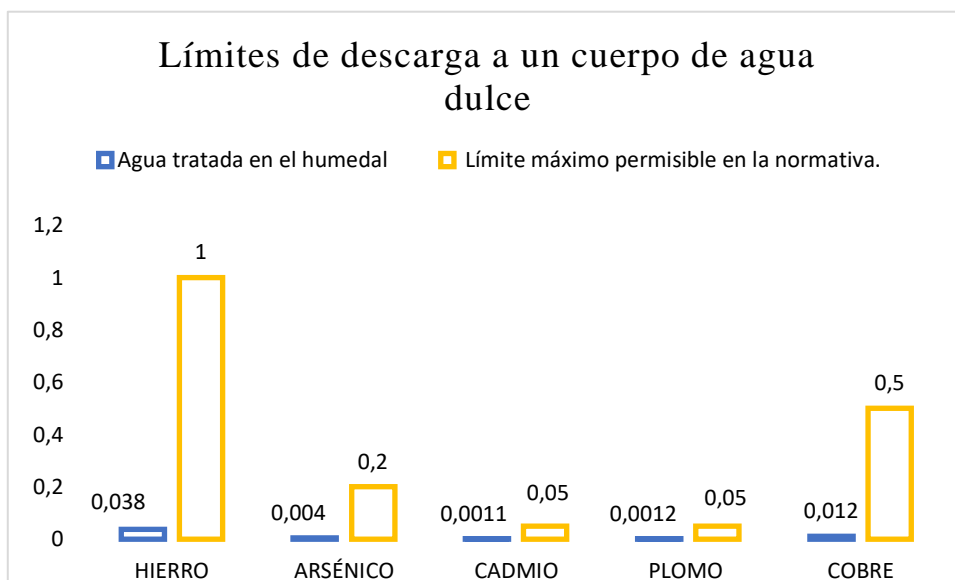


Gráfico 17. Límites de descarga aun cuerpo de agua dulce

Fuente: Elaboración propia

3.3.2. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego

TABLA 6. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego

Parámetros	Agua tratada en el humedal	Límite máximo permisible en la normativa.
Hierro	0,038	5,0
Arsénico	0,004	0,1
Cadmio	0.0011	0,01
Plomo	0.0012	0,05
Cobre	0.012	2,0

Fuente: Elaboración propia

La tabla 6 presenta la comparación del agua tratada en el humedal de flujo subsuperficial con los límites máximo permisible en la normativa, de los metales Fe, As, Cd, Pb y Cu, en base a las concentraciones de los metales pesados que fueron removidos dentro del humedal, se puede afirmar que el rendimiento del humedal fue efectivo disminuyendo considerablemente las concentración de estos metales, en especial el Fe y As donde sus concentraciones exceden los LMP, se debe enfatizar que las concentraciones de los metales Cd, Pb y Cu en el agua antes de entrar al humedal se encontraban dentro de los LMP. Sin embargo, sus concentraciones igual fueron reducidas, lo cual beneficia a la comunidad del sector Portovelo, debido a que una parte de los agricultores tienen sus cultivos a las orillas del río amarillo, usando esta agua como riego para dichos cultivos, lo cual puede generar una acumulación excesiva de metales en los alimentos, por ende, la importancia de tener bajas de concentración de metales pesados en las aguas.

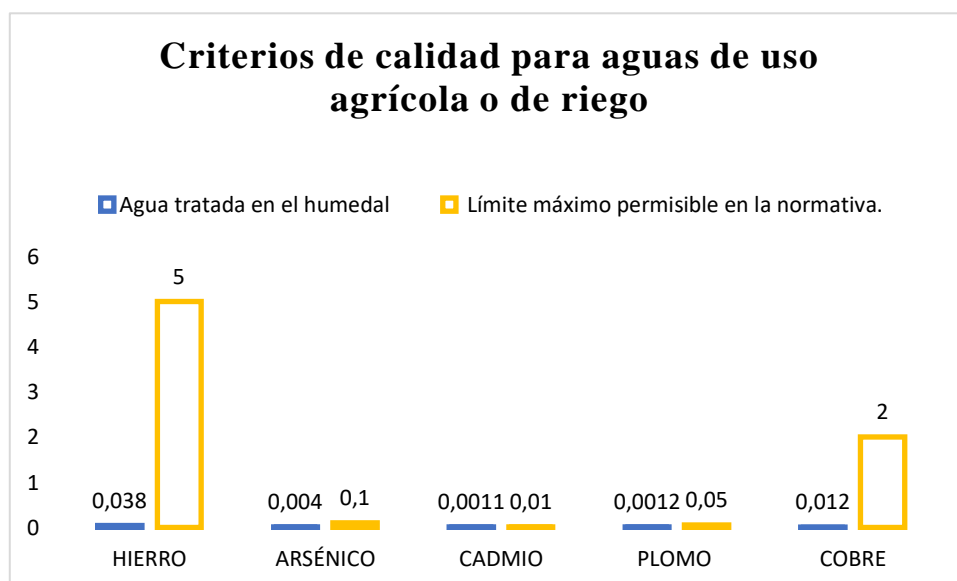


Gráfico 18. Criterios de calidad para aguas de uso agrícola o de riego

Fuente: Elaboración propia

3.3.3. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

TABLA 7. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Parámetros	Agua tratada en el humedal	Límite máximo permisible en la normativa.
Hierro	0,038	1,0
Arsénico	0,004	0,2

Cadmio	0,0011	0,05
Plomo	0,0012	0,05
Cobre	0,012	0,5

Fuente: Elaboración propia

La tabla 7 compara los valores obtenidos por medio de los análisis de las muestras provenientes de los humedales de flujo subsuperficial, los metales como: Fe, As, Cd, Pb y Cu, fueron comparados con los límites permisibles de calidad para aguas de uso pecuario en la normativa, la comparación demuestra una eficaz disminución en la concentración de metales pesados, en especial el Fe y As cuyos valores superan los LMP, cabe recalcar que las concentración del Cd, Pb y Cu en el agua antes de entrar al humedal se encontraban dentro de los LMP. Sin embargo la acumulación de estos metales en el organismo tiene efectos dañinos a la salud a largo plazo, por ende la importancia de que sus concentraciones fueron reducidas, lo cual beneficia a la comunidad del sector Portovelo, ya que una parte de la población se dedica a la pesca en las aguas del rio amarillo, según⁴⁹ el exceso de metales pesados causan un progresivo deterioro ambiental de las especies ícticas del ecosistema que a futuro repercutirá en las condiciones de salud de la población.

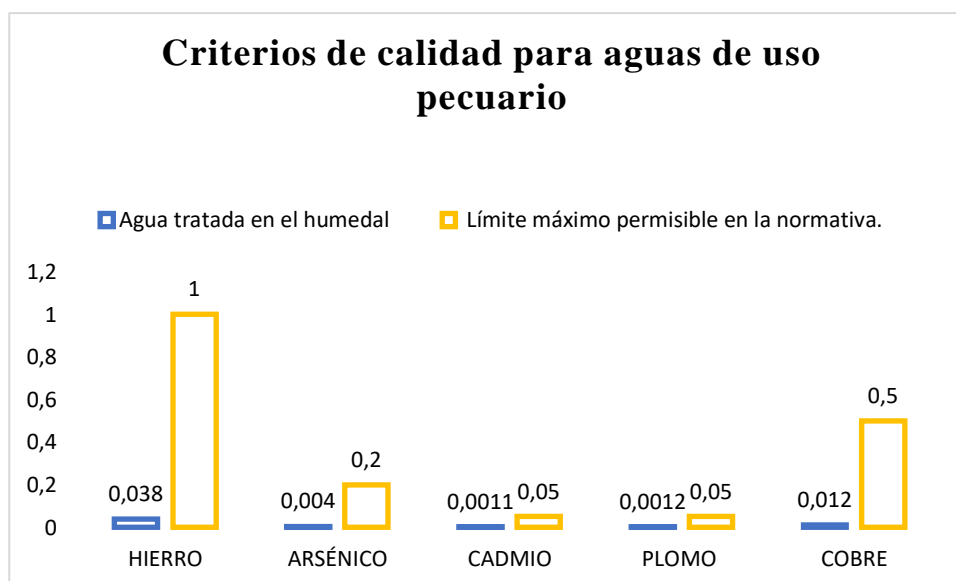


Gráfico 20. Criterios de calidad para aguas de uso pecuario

Fuente: Elaboración propia

3.3.4. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces

TABLA 8. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces

Parámetros	Agua tratada en el humedal	Límite máximo permisible en la normativa.
Hierro	0,038	0,3
Arsénico	0,004	0,05
Cadmio	0.0011	0,001
Plomo	0.0012	-
Cobre	0.012	0,02

Fuente: Elaboración propia

La tabla 8 muestra la comparación del agua tratada en el humedal de flujo subsuperficial con los límites máximo permisible en la normativa para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces , los metales Fe, As, Cd, Pb y Cu, en base a las concentraciones de los metales pesados que fueron removidos dentro del humedal, se puede afirmar que el rendimiento del humedal fue alto reduciendo las concentración de estos metales, en especial el Fe y As cuyos valores superan los LMP, cabe recalcar que las concentración del Cd, Pb y Cu en el agua antes de entrar al humedal se encontraban dentro de los LMP. Sin embargo, la acumulación de estos metales en el organismo tiene efectos dañinos a la salud a largo plazo. Los valores fueron comparados con otros autores⁵⁰, los cuales afirman que los humedales presentan cualidades y funciones que benefician al medio ambiente, las funciones físicas que poseen estos sistemas radican en la regulación del ciclo del agua; sus funciones químicas apoyan la regulación de ciclos de nutrientes lo cual beneficia al ecosistema.

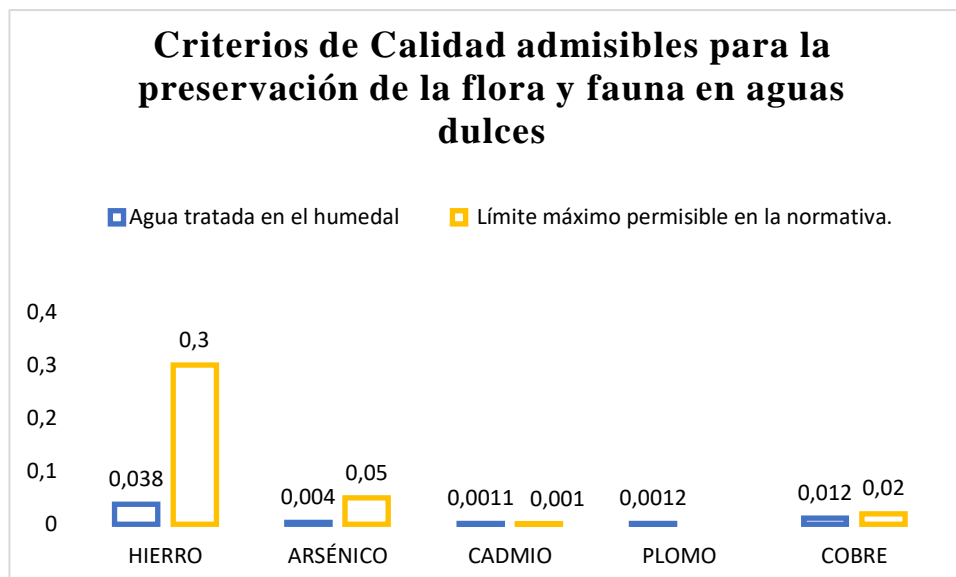


Gráfico 23. Criterios de Calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

- La caracterización de las muestras de agua del Río Amarillo se realizó por medio de la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, donde se determinó las concentraciones de Fe, As, Cd, Pb y Cu, en temporada de invierno y verano, obteniendo como resultado una mayor concentración de metales pesados en las muestras tomadas en temporada de verano, debido a que el caudal del río es mucho menor que en invierno, aumentando las concentraciones de dichos metales en el río.
- Se evaluó la eficiencia del humedal de flujo subsuperficial por medio de 8 experimentos. Donde se cambiaron las especies vegetales, residuos agroindustriales y el tiempo de retención hidráulica. Siendo el experimento 2 el más eficiente en la remoción de los metales pesados como el Fe (99,79%), As (99,53%), Cd (92,86%), Pb (98,75%) y Cu (98,46%).
- Las concentraciones de los metales pesados obtenidas en los ocho experimentos se compararon con los límites máximos permisibles establecidos en el TULSMA Libro VI Anexo, los cuales se encuentran por debajo de los límites permisibles de la normativa, demostrando que los humedales de flujo subsuperficial tienen un alto grado de efectividad en la remoción de metales pesados.
- El modelo de humedales artificiales es un complemento ideal para la depuración de aguas residuales, permitiendo complementar y solucionar los déficits que no cubren las industrias mineras del Sector, se debe considerar que es una ventaja tener el menor gasto energético con este sistema natural de depuración lo cual favorece los criterios de sostenibilidad, y repercute directamente en la calidad del efluente, favoreciendo una mejora del estado de los ríos y los ecosistemas fluviales.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

- Elaborar ensayos, para ver el rendimiento de los sistemas de humedales de flujo subsuperficial a mayor escala, con el propósito de adquirir información veraz y enseñar a las industrias mineras que el empleo de este método es una alternativa real, con bajos costos de operación y mantenimiento.
- Usar tipos de plantas que sean autóctonas de la zona para observar el rendimiento de remoción de estas y aprovechar sus propiedades de tal manera reducir costos de operación.
- No emplear plantas que generen frutos. Debido a que estos podrían causar daño a las personas que los cultiven porque los metales tienden a acumularse en los tejidos de las raíces, y en el fruto.
- Realizar capacitaciones a la comunidad que vive alrededor del río Amarillo, con la finalidad que se conozca y se realice este tipo de tratamiento en los diferentes sectores que usan esta agua para uso diario o agropecuario.
- Ejecutar talleres con la comunidad Agropecuaria, para que conozcan y desarrollen, sistemas de tratamientos de aguas en sus predios, debido a que en las áreas rurales del sector El Pache las aguas residuales del sector minero son evacuadas directamente al río Amarillo sin ningún tratamiento previo,
- En futuras investigaciones se recomienda determinar la cinética de absorción de metales en los humedales.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Carrasco, M. V.; León, L. T. Minería En El Ecuador: Sostenibilidad y Licitud. *Rev. Estud. del Desarro. Soc. Cuba y América Lat.* **2018**, 6 (2), 83–103.
- (2) Massa, P.; Del Cisne Arcos, R.; Maldonado, D. Minería a Gran Escala y Conflictos Sociales: Un Análisis Para El Sur de Ecuador. *Probl. del Desarro. Rev. Latinoam. Econ.* **2018**, 49 (194), 119–141.
<https://doi.org/10.22201/iiec.20078951e.2018.194.63175>.
- (3) Bravo-gonzález, A. La Contaminación Ambiental Ocasionada Por La Minería En La Provincia de El Oro. *Estud. la Gestión. Rev. Int. Adm.* **2020**, 8 (8), 215–233.
<https://doi.org/10.32719/25506641.2020.8.8>.
- (4) Ferrer, A. Intoxicación Por Metales. *An. Sist. Sanit. Navar.* **2003**, 26 (SUPPL. 1), 141–153. <https://doi.org/10.4321/s1137-66272003000200008>.
- (5) Zubero Oleagoitia, M. B.; Aurrekoetxea Agirre, J. J.; Ibarluzea Mauroagoitia, J. M.; Arenaza Amezaga, M. J.; Basterretxea Irurzun, M.; Rodríguez Andrés, C.; Sáenz Domínguez, J. R. Metales Pesados (Pb, Cd, Cr y Hg) En Población General Adulta Próxima a Una Planta de Tratamiento de Residuos Urbanos de Bizkaia. *Rev. Esp. Salud Publica* **2008**, 82 (5), 481–492. <https://doi.org/10.1590/s1135-57272008000500004>.
- (6) Soto-Benavente, M.; Rodriguez-Achata, L.; Olivera, M.; Sanchez, V. A.; Nano, C. C.; Quispe, J. G. Health Risks Due to the Presence of Heavy Metals in Agricultural Products Cultivated in Areas Abandoned by Gold Mining in the Peruvian Amazon. *Sci. Agropecu.* **2020**, 11 (1), 49–59.
<https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.01.06>.
- (7) Soraya Puga, 2006. Contaminación Por Metales Pesados En Suelo Provocada Por La

- Industria Minera: Heavy Metals Pollution in Soils Damaged by Mining Industry.
Ecol. Apl. **2006**, 5 ((1-2)), 149–155.
- (8) Airam, E.; Montoya, R.; Hernández, L. E. M.; Luévanos, M. P.; Balagurusamy, N. Impacto Del Arsénico En El Ambiente Y Su Transformación Por Microorganismos. *Terra Latinoam.* **2015**, 33 (2), 103–118.
- (9) Latorre, Á. M. L. R.; Tovar, M. H. T. Explotación Minera y Sus Impactos Ambientales y En Salud. El Caso de Potosí En Bogotá. *Saúde em Debate* **2017**, 41 (112), 77–91. <https://doi.org/10.1590/0103-1104201711207>.
- (10) Guzmán-Morales, R.; Ambar; Cruz-La Paz, O.; Valdés-Carmenate, R. Efectos de La Contaminación Por Metales Pesados En Un Suelo Con Uso Agrícola. *Rev. Ciencias Técnicas Agropecu.* **2019**, 28 (1), 1–9.
- (11) Nacional, A. Segundo Suplemento Sumario : **2014**, 31.
- (12) Toro, M.; Robles, S.; Avilés, J.; Nuño, C.; Vivas, S.; Bonada, N.; Prat, N.; Alba-Tercedor, J.; Casas, J.; Guerrero, C.; Jáimez-Cuéllar, P.; Moreno, J. L.; Moyá, G.; Ramon, G.; Suárez, M. L.; Vidal-Abarca, M. R.; Álvarez, M.; Pardo, I. Calidad de Las Aguas de Los Ríos Mediterráneos Del Proyecto GUADALMED. Características Físico-Químicas. *Limnetica* **2002**, 21 (3–4), 63–75.
- (13) Escolero, O.; Kralisch, S.; Martínez, S. E.; Perevochtchikova, M. Diagnóstico y Análisis de Los Factores Que Influyen En La Vulnerabilidad Del Abastecimiento.... *Boletín la Soc. Geológica Mex.* **2016**, 68 (3), 409–427.
- (14) Bolaños-Alfaro, J. D.; Cordero-Castro, G.; Segura-Araya, G. Determinación de Nitritos, Nitratos, Sulfatos y Fosfatos En Agua Potable Como Indicadores de Contaminación Ocasionada Por El Hombre, En Dos Cantones de Alajuela (Costa

- Rica). *Rev. Tecnol. en Marcha* **2017**, 30 (4), 15.
<https://doi.org/10.18845/tm.v30i4.3408>.
- (15) Aceves-navarro, E. Análisis De La Teoría Aceptada Sobre La Disociación Del Agua. *Agric. Soc. y Desarro.* **2005**, 2 (2), 65–73.
- (16) Partir, F. a; Pino, D. E. A. D. E.; Durango, T. De; Ote, F. P.; Vizcaya, C. N. (Recibido Enero 2007, Aceptado Octubre 2008). *Burns* **2009**, 25 (2), 95–102.
- (17) Maroneze, M. M.; Zepka, L. Q.; Vieira, J. G.; Queiroz, M. I.; Jacob-Lopes, E. A Tecnología de Remoção de Fósforo: Gerenciamento Do Elemento Em Resíduos Industriais. *Rev. Ambient. e Agua* **2014**, 9 (3), 445–458.
<https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- (18) Baquerizo, M.; Acuña, M.; Solis-Castro, M. Contamination of River: Case Guayas River and Its Affluent. *Manglar* **2019**, 16 (1), 63–70.
<https://doi.org/10.17268/manglar.2019.009>.
- (19) Forero Acosta, G. Caracterización Físico-Química y Microbiológica Del Agua Del Río Soacha, Cundinamarca, Colombia. *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.* **2015**, 6 (2), 119. <https://doi.org/10.22490/21456453.1410>.
- (20) Lopez Bravo, M.; Santos Luna, J.; Quezada Abad, C.; Segura Osorio, M.; Perez Rodriguez, J. Actividad Minera y Su Impacto En La Salud Humana / The Mining and Its Impact on Human Health. *Cienc. Unemi* **2016**, 9 (17), 92–100.
<https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol9iss17.2016pp92-100p>.
- (21) Escobar, J. *Recursos Naturales E Infraestructura La Contaminación de Los Ríos y Sus Efectos En Las Áreas Costeras y El Mar*; 2002; Vol. 17.
- (22) Ramos Escamilla. ECORFAN ® Revista de Ciencias Ambientales y Recursos

- Naturales. *Rev. ciencias Ambient. y Recur. Nat.* **2016**, 2 (5), 1–10.
- (23) Quinga, M. Contaminación Del Río Machángara y El Derecho Al Buen Vivir de Los Habitantes Del Barrio de Guápulo Del DMQ En El 2015. **2017**, 1–92.
- (24) Terrel, P. Tecnologías Para La Recuperación de Agua Contaminada Con Metales Pesados: Plomo, Cadmio, Mercurio y Arsénico. *Boletín Técnico N° 3* **2019**, 64.
- (25) Munive, R.; Loli, O.; Azabache, A.; Gamarra, G. Phytoremediation with Corn (*Zea Mays L.*) and Stevia Compost on Soils Degraded by Contamination with Heavy Metals. *Sci. Agropecu.* **2018**, 9 (4), 551–560.
<https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.04.11>.
- (26) Alexandra Vera¹, Katherine Ramos³, Eliana Camargo³, C. A.; Marisel; Núñez⁴, J. D.; Carmen Cárdenas³ y Ever Morales². Fitorremediación de Aguas Residuales Con Alto Contenido de Plomo Utilizando *Typha Domingensis* y *Canna Generalis*. **2016**, No. 2.
- (27) Delgadillo-López, A. E.; González-Ramírez, C. A.; Prieto-García, F.; Villagómez-Ibarra, J. R.; Acevedo-Sandova, O. Phytoremediation: An Alternative to Eliminate Pollution. *Trop. Subtrop. Agroecosystems* **2011**, 14 (2), 597–612.
- (28) Fernández, L.; Santos, E. Capacidad Acumuladora de Cadmio En Raíces de *Scirpus Californicus* Expuestas a Diferentes Concentraciones de Nitrato de Cadmio En Condiciones de Laboratorio. *Rev. REBIOLEST* **2014**, 1 (2), 14–22.
- (29) Pozo-Antonio, J. S.; Puente, I.; Lagüela, S.; Veiga, M. Tratamiento Microbiano de Aguas Ácidas Resultantes de La Actividad Minera: Una Revisión. *Tecnol. y ciencias del agua* **2017**, 08 (3), 75–91. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2017-03-05>.
- (30) Eyzaguirre Liendo, P. del R.; Castillo Cotrina, D. M. Biolixiviación Indicativa Del

- Sulfato de Cobre Por Crecimiento Microbiano Ante El Drenaje Minero. *Rev. Investig. Altoandinas - J. High Andean Res.* **2019**, 21 (1), 49–56.
<https://doi.org/10.18271/ria.2019.444>.
- (31) Rivas S; Menés G; Rómulo A. Tratamiento Por Coagulación-Floculación a Efluente de La Empresa Del Níquel Comandante Ernesto Che Guevara Treatment for Coagulation-Flocculation to Effluent from Ernesto Che Guevara Company of Nickel. *Cent. Investig. del Níquel* **2013**, 173–183.
- (32) Rosa Loíacono, Olga Vuanuello, Basilio Solorza, María Eugenia Millán, J. T. Eliminacion de Metales Pesados Pesados de Efluentes Industriales Por Metodo Electroquímico. **2005**, No. UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN JUAN-FACULTAD DE INGENIERÍA-DPTO. DE ING. QUÍMICA, 1–7.
- (33) Rebollo, J. M. Eliminación De Cadmio(Ii) De Efluentes Urbanos Tratados Mediante Procesos De Bioadsorción: El Efecto Competitivo De Otros Metales Pesados. *Mater. Lett.* **2012**, 65 (1).
- (34) Pérez, N. Capítulo 3 Intercambio Iónico. **2009**, 1–25.
- (35) Environmental Protection Agency. Folleto Informativo de Tecnología de Aguas Residuales Humedales de Flujo Subsuperficial. *United States Environ. Prot. Agency, (Us Epa)*. **2000**, 1–13.
- (36) Revisión Técnica de Humedales Artificiales de Flujo Subsuperficial Para El Tratamiento de Aguas Grises.
- (37) Amábilis-Sosa, L. E.; Siebe, C.; Moeller-Chávez, G.; Durán-Domínguez-De-Bazúa, M. D. C. Remoción de Mercurio, Cromo y Plomo Por Humedales Artificiales Inoculados Con Cepas Tolerantes. *Tecnol. y Ciencias del Agua* **2015**, 6 (2), 21–34.

- (38) Jaramillo de Los Ríos, A. F.; Contreras Guaitarilla, M. A. Tratamiento Del Drenaje Ácido De Minas De Carbón Mediante Humedales Artificiales. *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *53* (9).
- (39) Arteaga-Cortez, V. M.; Quevedo-Nolasco, A.; Del Valle-Paniagua, D. H.; Castro-Popoca, M.; Bravo-Vinaja, Á.; Ramírez-Zierold, J. A. State of Art: A Current Review of the Mechanisms That Make the Artificial Wetlands for the Removal of Nitrogen and Phosphorus. *Tecnol. y Ciencias del Agua* **2019**, *10* (5), 319–342.
<https://doi.org/10.24850/j-tyca-2019-05-12>.
- (40) Bernardo, J.; Vásquez, L. Cinética de La Remoción de DBO 5 En Humedales Con Flujo Sub-Superficial Horizontal Kinetics of BOD 5 Removal in Constructed Wetlands with Horizontal Subsurface Flow. *Ing. hidráulica y Ambient.* **2017**, *XXXVIII* (1), 17–30.
- (41) Larriva Vásquez, J. B.; González Díaz, O. A. Modelación Hidráulica de Humedales Artificiales de Flujo Sub-Superficial Horizontal Hydraulic Modelling for Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Ing. Hidráulica Y Ambient.* **2017**, *XXXVIII* (1), 3–16.
- (42) INEN 2169. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169: 2013 Agua, Calidad de Agua, Muestreo Manejo y Conservación de Muestras. *Inst. Ecuatoriano Norm.* **2013**, 26.
- (43) Romero-Aguilar, M.; Colín-Cruz, A.; Sánchez-Salinas, E.; Ortiz-Hernández, M. L. Tratamiento de Aguas Residuales Por Un Sistema Piloto de Humedales Artificiales: Evaluación de La Remoción de La Carga Orgánica. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2009**, *25* (3), 157–167.
- (44) Zafra-Mejía, C.; Santamaría-Galindo, D. M.; Torres-Galindo, C. D. Análisis

- Climático de La Concentración de Metales Pesados Asociados Al Sedimento Depositado Sobre Vías Urbanas. *Rev. Salud Publica* **2015**, 17 (3), 351–364.
<https://doi.org/10.15446/rsap.v17n3.46672>.
- (45) Laino-Guanes*, R. M. R. B.-M. •Mario G.-E. N. R.-M. Concentración de Metales En Agua y Sedimentos de La Cuenca Alta Del Río Grijalva, Frontera México-Guatemala. *Tecnol. y ciencias del agua* **2015**, 6 (4), 61–74.
- (46) Arturo, S. 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**.
- (47) DÁVILA MARTINEZ, T. A.; SANCHEZ PEÑA, N. E.; ORDOÑEZ ERAZO, D. A.; MUÑOZ LÓPEZ, J. F.; BENITEZ BENITEZ, R. Evaluación De Residuos Agroindustriales Como Biofiltros: Remoción De Cr (Vi) En Efluentes De Curtiembres Sintéticos. *Biotecnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial* **2017**, Edición Es (1), 49. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(15\)49-58](https://doi.org/10.18684/bsaa(15)49-58).
- (48) Peña-Salamanca Enrique J.* , Madera-Parra Carlos A.** , Sánchez, Jesús M.***, M.-V. J. R. BIOPROSPECCIÓN DE PLANTAS NATIVAS PARA SU USO EN PROCESOS DE BIORREMEDIACIÓN: CASO HELICONA PSITTACORUM (HELICONIACEA) BIOPROSPECTING. *J. Phys. Chem.* **2013**, 57 (7), 699–701.
<https://doi.org/10.1021/j150508a023>.
- (49) Márquez, A.; Senior, W.; , Ivis Fermín, G. M.; Julián Castañeda y Ángel Gonzá. CUANTIFICACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN TEJIDOS DE PECES Y CRUSTÁCEOS DE LA LAGUNA DE UNARE, ESTADO ANZOÁTEGUI, VENEZUELA. **2008**.

- (50) Diego Alonso Rivera Vergara*. Humedales de Flujo Subsuperficial Como Biofiltros de Aguas Residuales En Colombia. *Cuad. Act.* **2015**, 7, 99–107.

ANEXOS



Anexo A: Toma de muestra de agua aleatoria en el Río Amarillo



Anexo B: Inicio en la construcción de los humedales artificiales



Anexo C: Colocación de la primera capa de piedra pómez



Anexo D: Segunda capa, grava de zeolita



Anexo E: Colocación del residuo agroindustrial (cáscara de cacao)



Anexo F: Colocación del residuo agroindustrial (cáscara de café)



Anexo G: Llenado de los humedales con otra capa de zeolita y al final arena fina.



Anexo H: Siembra y riego de la especie vegetal totora en el humedal artificial



Anexo I: Siembra y riego de la especie vegetal bambú de la suerte en el humedal artificial



Anexo J: Recipiente de alimentación para los humedales artificiales



Anexo K: Alimentación del humedal artificial (especie totora) con el agua del Rio Amarillo



Anexo L: Alimentación del humedal artificial (especie bambú de la suerte) con el agua del Río Amarillo



Anexo M: Recolección de la muestra a la salida del humedal superficial para su respectivo análisis



Anexo N: Muestras a la salida del humedal artificial



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
Irene Sentana Gadea



Tel. 96 590 3654 - Fax 96 590 9463
Campus de Sant Vicent del Raspeig
Ap. 99 E-03080 Alicante
e-mail: degraf@ua.es
web: <http://degraf.ua.es/>

Anexo O: Certificado de análisis las muestras del agua del Río Amarillo