



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO Y PLOMO DE
AGUAS RESIDUALES DE RELAVES MINEROS MEDIANTE LA
UTILIZACIÓN DE FILTROS LITOLÓGICOS

GUERRERO MAZA LUZ ALICIA
INGENIERA QUÍMICA

HUANGA CUENCA LISSETTE DAYANA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2022



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO Y PLOMO
DE AGUAS RESIDUALES DE RELAVES MINEROS MEDIANTE
LA UTILIZACIÓN DE FILTROS LITOLÓGICOS

GUERRERO MAZA LUZ ALICIA
INGENIERA QUÍMICA

HUANGA CUENCA LISSETTE DAYANA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2022



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO Y PLOMO DE AGUAS
RESIDUALES DE RELAVES MINEROS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE FILTROS
LITOLÓGICOS

GUERRERO MAZA LUZ ALICIA
INGENIERA QUÍMICA

HUANGA CUENCA LISSETTE DAYANA
INGENIERA QUÍMICA

MADRID CELI BRAULIO ABSALON

MACHALA, 21 DE FEBRERO DE 2022

MACHALA
2022

REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO Y PLOMO DE AGUAS RESIDUALES DE RELAVES MINEROS, MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE FILTROS LITOLÓGICOS

INFORME DE ORIGINALIDAD

3%

INDICE DE SIMILITUD

3%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	www.produccion.gob.ec Fuente de Internet	1%
2	Submitted to Universidad Santo Tomas Trabajo del estudiante	<1%
3	tesis.unsm.edu.pe Fuente de Internet	<1%
4	Submitted to Universidad Nacional Abierta y a Distancia, UNAD,UNAD Trabajo del estudiante	<1%
5	hilarydoncelculma.blogspot.com Fuente de Internet	<1%
6	Submitted to Consorcio CIXUG Trabajo del estudiante	<1%
7	Submitted to ECCI Trabajo del estudiante	<1%
8	Submitted to Escuela Politecnica Nacional Trabajo del estudiante	<1%

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

Las que suscriben, GUERRERO MAZA LUZ ALICIA y HUANGA CUENCA LISSETTE DAYANA, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado REDUCCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CADMIO Y PLOMO DE AGUAS RESIDUALES DE RELAVES MINEROS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE FILTROS LITOLÓGICOS, 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.

Las autoras 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.

Las autoras 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, 21 de febrero de 2022

GUERRERO MAZA LUZ ALICIA
0706385853

HUANGA CUENCA LISSETTE DAYANA
0705839660

DEDICATORIA

La finalización de mi carrera, ha sido un largo proceso de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible sin la ayuda desinteresada de todos y cada una de las personas que fueron mi soporte en este proceso.

Quiero expresar mi gratitud a Dios, a quien con su bendición llena siempre mi vida y está conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente.

A mi madre Bremilda Maza por ser ejemplo de trabajo y honradez, por su apoyo e inspiración para no rendirme, a mi padre Israel Guerrero por su apoyo y dedicación, no tengo palabras para agradecerles las incontables veces que me brindaron su apoyo, los amo.

A Gorky Ludeña por creer en mí y siempre estar cada vez que lo necesitaba, por su entrega desmedida de amor hacia mí, gracias por enseñarme a no rendirme y siempre luchar.

A mis hermanos Vanessa, Dumanny y Edin Guerrero gracias a ustedes por celebrar cada uno de mis logros, y siempre estar ahí.

A mis seres de luz, Danna, Caleb, Alan, Dayanna, Geovanito y Jaydy que hacen que mis días sean maravillosos.

A mi amigo Darwin con el que compartí momentos inolvidables, gracias por estar siempre.

Finalmente, gracias por la inspiración de seguir y no rendirme a mis abuelitos Rogelio y Robertino que, aunque no estén presentes físicamente, sé que estarán felices por mis logros.

Luz Alicia Guerrero Maza.

En primer lugar, este proyecto se lo dedico a Dios por darme sabiduría, salud a mí y a mis padres los cuales forman parte de este logro.

A mis maravillosos padres María Cuenca Ortega y Marino Jacho Monrroy.

A mi hermano Milton Jacho Cuenca.

A quien conocí en mi formación académica y se ha convertido en un gran amigo.

Lisette Dayana Huanga Cuenca

AGRADECIMIENTO

Queremos expresar nuestra gratitud a Dios, por bendecirnos la vida y sobre todo por ser el inspirador, de nuestra fortaleza y la valentía para continuar en los momentos de dificultad y de debilidad.

A nuestros padres Israel, Jesús, María, Marino por ser siempre nuestro mayor apoyo e inspiración a lo largo de este proceso.

Nuestro más profundo agradecimiento a nuestro promotor y tutor de tesis, el Ing. Braulio Madrid Celi, MBA. por brindarnos su tiempo y conocimiento en cada etapa del proyecto.

Finalmente queremos expresar nuestro más ferviente y sincero agradecimiento a quien con su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración nos guió en el desarrollo de nuestra tesis al Ing. Humberto Ayala Armijos, Mg. gracias por ser partícipe de sus conocimientos.

Alicia y Lissette

RESUMEN

La adsorción es una de las técnicas más eficientes para eliminar metales pesados nocivos de las aguas residuales. El objetivo de la presente investigación fue desarrollar un filtro mixto a base de material litológico y residuos agroindustriales (cáscara de banano, cáscara de naranja, y cenizas de cáscara de arroz), el cual nos permite reducir la concentración de cadmio y plomo presente en aguas residuales provenientes de los procesos de extracción de metales preciosos que realiza la actividad minera. La muestra objeto de estudio (agua residual) se la recolectó en el sector minero El Pache, cantón Portovelo, provincia El Oro y mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) se determinaron las concentraciones iniciales y finales de cadmio y plomo de las aguas residuales después del proceso de filtración. También se determinaron otros parámetros de calidad del agua como: pH se determinó mediante potenciometría, los sólidos totales mediante termogravimetría, cenizas (termogravimetría), turbidez mediante turbidimetría, color aparente mediante colorimetría y cianuro libre mediante titulación. Se efectuaron dos combinaciones en los componentes y cantidad del filtro, el primer filtro experimental estuvo compuesto material litológico y cáscara de naranja (**ML+C_n**) y el segundo filtro estuvo compuesto por material litológico + cáscara de banano y naranja + cenizas de cáscara de arroz (**ML+C_{bn}+C_{za}**). Los resultados obtenidos de la muestra inicial para el cadmio fueron de 0,11 ppm y para el plomo de 0,3 ppm, que al compararlos con los resultados de las dos combinaciones **ML+C_n** y **ML+C_{bn}+C_{za}** se logró reducir estos metales, siendo el de más eficiencia **ML+C_{bn}+C_{za}**, debido a su alto contenido de dióxido silicio SiO₂, el cual debido a sus características morfológicas y sus propiedades fisicoquímicas puede fácilmente deshidratar y absorber metales pesados tales como cadmio y plomo. La reducción de cadmio fue de 45,45% utilizando el filtro con material litológico más cáscara de naranja molida (0.03 cm), este residuo contiene grupos de los carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, los cuales son los responsables de las interacciones electrostáticas y de la unión con los diferentes iones metálicos y la reducción de cadmio fue 54.54% utilizando el filtro con material litológico más cáscara de banano más cenizas de cáscara de arroz, la cáscara de banano posee gran número de moléculas con carga negativa como carbonil, carboxil, sulfidril, fosfato e hidroxil, las cuales ayudan a enlazar metales pesados como el cadmio y poder retirarlo de la soluciones acuosas donde se encuentran.

En conclusión, se ha logrado reducir la concentración de cadmio y plomo presente en las aguas residuales procedentes de relaves mineros, los filtros **ML+C_b+C_{za}**, dan una disminución de 0,02 ppm de plomo y 0,05 ppm de cadmio y **ML+C_n** dan una disminución

de 0,03 ppm de plomo y 0,06 ppm de cadmio, el cual nos da unas considerables disminuciones. Existe una relación directa entre el porcentaje de adsorción de metales pesados (cadmio y plomo) y el tipo de residuo utilizado. La cáscara de naranja contiene grupos funcionales que enlazan a los metales pesados y la ceniza de cáscara de arroz, rica en dióxido de silicio (98%), incrementa la capacidad de adsorción de metales pesados (cadmio y plomo), debido a la principal propiedad químicas de este compuesto (deshidratador).

Palabras clave: Residuos Agroindustriales, Material Litológico, Filtro, Cadmio, Plomo, Metales pesados.

ABSTRACT

Adsorption is one of the most efficient techniques for removing harmful heavy metals from wastewater. The objective of this research was to develop a mixed filter based on lithological material and agroindustrial waste (banana peel, orange peel, and rice husk ashes), which allows us to reduce the concentration of lead and cadmium present in water. Residuals from the extraction processes of precious metals carried out by the mining activity. The sample under study (wastewater) was collected in the El Pache mining sector, Portovelo canton, El Oro province and by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS) the initial and final concentrations of cadmium and lead were determined. Wastewater after the filtration process, other water quality parameters were also determined, such as: pH was determined by potentiometry, total solids by thermogravimetry, ash (thermogravimetry), turbidity by turbidimetry, apparent color by colorimetry and free cyanide by titration. Two combinations were made in the components and quantity of the filter, the first experimental filter was composed of lithological material and orange peel (ML+Cn) and the second filter was composed of lithological material + banana peel + rice husk ashes (ML +Cbn+Cza). The results obtained from the initial sample for cadmium were 0.11 ppm and for lead 0.3 ppm, which, when compared with the results of the two combinations ML+Cn and ML+Cbn+Cza, reduced these metals, being the most efficient ML+Cbn+Cza, due to its high content of silicon dioxide SiO₂, which due to its morphological characteristics and its physicochemical properties can easily dehydrate and absorb heavy metals such as lead and cadmium. The cadmium reduction was 45,45% using the filter with lithological material plus ground orange peel (0.03 cm), this residue contains carboxyl, hydroxyl, amino, sulfonic groups, which are responsible for electrostatic interactions and of the union with the different metallic ions and the reduction of cadmium was 54,54% using the filter with lithological material plus banana peel plus rice husk ashes, the banana peel has a large number of negatively charged molecules such as carbonyl, carboxyl, sulfhydryl, phosphate and hydroxyl, which help bind heavy metals such as cadmium and be able to remove it from the aqueous solutions where they are found.

In conclusion, it has been possible to reduce the concentration of lead and cadmium present in the wastewater from mining tailings, the ML+Cbn+Cza filters give a decrease of 0.02 ppm of lead and 0.05 ppm of cadmium and ML +Cn give a decrease of 0.03 ppm of lead and 0.06 ppm of cadmium, which gives us considerable decreases. There is a direct relationship between the adsorption percentage of heavy metals (cadmium and lead) and the type of waste used. Orange peel contains functional groups that bind heavy metals and rice husk ash, rich

in silicon dioxide (98%), increases the adsorption capacity of heavy metals (cadmium and lead), due to the main property chemical properties of this compound (dehydrator).

Keywords: Agroindustrial Waste, Lithological Material, Filter, Cadmium, Lead, Heavy Metals.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	VI
AGRADECIMIENTO	VII
RESUMEN	VIII
ABSTRACT.....	X
ÍNDICE GENERAL	XII
INTRODUCCIÓN	- 1 -
OBJETIVOS	- 3 -
Objetivo general.....	- 3 -
Objetivos específicos	- 3 -
HIPÓTESIS	- 3 -
VARIABLES	- 3 -
CAPÍTULO I:	- 4 -
1. MARCO TEÓRICO	- 4 -
1.1. Relaves mineros.....	- 4 -
1.2. Aguas residuales de minería	- 4 -
1.3. Metales Pesados.....	- 5 -
1.3.1. Cadmio.....	- 6 -
1.3.2. Plomo	- 7 -
1.4. Minería aurífera en El Ecuador.....	- 8 -
1.5. Minería en el sector El Pache	- 8 -
1.6. Residuos agroindustriales	- 10 -
1.6.1. Cáscara de banano verde.....	- 10 -
1.6.2. Cáscara de naranja	- 12 -
1.6.3. Cáscara de arroz.....	- 13 -
1.7. Material Litológico	- 14 -
1.7.1. Lecho Filtrante	- 15 -
1.8. Filtración.....	- 15 -
1.9. Espectroscopía de absorción atómica EAA	- 15 -
CAPÍTULO II:.....	- 17 -

2.	METODOLOGÍA	- 17 -
2.1.	Tipo de investigación.....	- 17 -
2.2.	Identificación de variables	- 17 -
2.3.	Población y muestra.....	- 17 -
2.4.	Ubicación de la investigación	- 17 -
2.5.	Materiales, equipos, reactivos y materiales complementarios.....	- 18 -
2.6.	Desarrollo experimental.....	- 19 -
	CAPÍTULO III.....	- 27 -
3.	RESULTADOS	- 27 -
3.1.	Caracterización de la muestra inicial	- 27 -
3.2.	Concentraciones óptimas de la Composición de los lechos filtrantes	- 27 -
3.3.	Cuantificación del cadmio y plomo por GFAAS.....	- 29 -
3.4.	Determinación de la eficiencia en el proceso de adsorción de cadmio y plomo	- 31
	-	
3.5.	Remoción de sólidos de las aguas residuales de relaves mineros para la extracción de oro.....	- 32 -
	CAPÍTULO IV	- 33 -
4.	CONCLUSIONES	- 33 -
	CAPÍTULO V.....	- 34 -
5.	RECOMENDACIONES.....	- 34 -
	BIBLIOGRAFÍA	- 35 -
	ANEXOS	- 40 -

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición de las aguas residuales típicas de una mina de oro.....	- 5 -
Tabla 2 Propiedades físicas y químicas del cadmio	- 7 -
Tabla 3 Propiedades físicas y químicas del plomo	- 7 -
Tabla 4 Características químicas de la cáscara de banano verde.....	- 11 -
Tabla 5 Características químicas de la cáscara de naranja	- 12 -
Tabla 6 Composición de la cáscara de arroz.....	- 13 -
Tabla 7 Composición química de la ceniza de cáscara de arroz.....	- 14 -
Tabla 8 Materiales y reactivos para determinar cianuro libre por volumetría.....	- 23 -
Tabla 9 Secado de la materia prima.....	- 24 -
Tabla 10 Calcinación del material litológico combinado con cenizas de cáscara de arroz	- 25 -
-	
Tabla 11 Porcentaje de los medios filtrantes	- 25 -
Tabla 12 Composición de las aguas residuales.....	- 27 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización del material litológico.....	- 24 -
Figura 2. Composición del lecho filtrante A.....	- 28 -
Figura 3. Composición del lecho filtrante B.....	- 29 -
Figura 4. Concentración de cadmio y plomo antes y después del proceso de absorción	- 30 -
Figura 5. Porcentajes de eficiencia de adsorción de los dos filtros estudiados	- 31 -
Figura 6. Porcentajes de remoción de sólidos totales de las aguas residuales de relaves mineros.....	- 32 -

ANEXOS

ANEXO 1. Secado de las cáscaras de naranja (A) y banano verde (B)	- 40 -
ANEXO 2. Material litológico.....	- 40 -
ANEXO 3. Materiales filtrantes secos, cáscara de naranja seca (A) y cáscara de banano verde seco (B).....	- 41 -
ANEXO 4. Primer filtro compuesto por material litológico y cáscara de naranja (ML + Cn).....	- 41 -
ANEXO 5. Segundo filtro compuesto por material litológico + cáscara de naranja + cáscara de banano verde + cenizas de cáscara de arroz (ML+C _{bn} +C _{za}).....	- 42 -

INTRODUCCIÓN

Uno de los dilemas más notorios en la actualidad es la contaminación ambiental, que altera la calidad del aire, recursos hídricos y suelos. Concretamente la contaminación por metales pesados está afectando de manera drástica a la calidad del suelo y agua, esto se genera por vías naturales y antrópicas. Según estudios realizados demuestran que los metales pesados como cadmio y el plomo se encuentran en las hortalizas, los cuales han llegado a ellos a través del agua de riego¹. Esto se genera por el uso del agua de riego que se encuentra contaminada por distintas actividades antropogénicas, una de ellas la minería metálica principalmente para la extracción de metales preciosos.

La minería ilegal y artesanal en Ecuador se encuentra en auge, en donde provincias tales como El Oro se ven afectadas por el incremento desmedido de contaminantes (metales pesados), provocando un daño a los recursos hídricos por el uso ilegal de mercurio líquido para la amalgamación del oro y posterior fundición. Los metales pesados no son biodegradables, pero se bioacumulan y algunos como el cadmio y el plomo que se encuentran presentes en las rocas mineralizadas, una vez que se da el proceso de extracción del subsuelo, los iones de cadmio y plomo se ven afectados por la condición de arrastre del caudal de agua que sale de la mina, quedando expuestos a la meteorización de grandes cantidades de minerales sulfurosos originando drenajes ácidos².

Las plantas de beneficio (27) que se encuentran en el sector minero de Portovelo, sector El Pache están situado a las orillas de los ríos Amarillo y Calera los cuales desembocan en el río Puyango. En esta zona existen múltiples plantas de beneficio, donde se generan grandes volúmenes de aguas residuales, las cuales no reciben el tratamiento de purificación adecuado y posteriormente son desechados a las cuencas hidrográficas generando gran perjuicio al medioambiente y aquellas personas que utilizan este recurso hídrico. Para recuperación del mineral de interés (plata y oro), implica la utilización de varios reactivos de origen químico, tales como cianuro, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, ácido nítrico, harina de trigo, etc., también abarca la reducción de tamaño de partícula por medio de fraccionamiento mecánicos (molienda), hasta la generación de soluciones ricas metales. Estos procesos generan desechos conocidos como relaves mineros, los cuales presentan altas concentraciones de metales pesados, la mayoría de plantas de beneficio no realizan los

tratamientos adecuados para estos desechos, esto se debe a los altos costos que conlleva el uso de algún tratamiento por lo cual las plantas usan los ríos como disposición final de los residuos mineros.

La minería metálica en el Ecuador es uno de los principales sectores productivos. En el año 2016, la minería representaba apenas un 1.25 % del PIB. En 2019, la minería representó el 1.64% del PIB. El 53% y el 43% de la inversión extranjera directa de los años 2018 y 2019, provino de la industria minera. Según cifras del Banco Central del Ecuador, en el primer semestre del 2020, los minerales ocupan el cuarto lugar entre los productos más exportados, después del petróleo, banano y camarón. En ese período, las exportaciones mineras de Ecuador superaron los USD 120 millones, es decir crecieron un 189% respecto a julio del 2019, mes en que se alcanzaron los USD 42 millones ³.

La contaminación que provocan los desechos industriales influye de una forma directa en las personas que utilizan las aguas de ríos para uso diario, provocando graves enfermedades relacionadas con los metales pesados como el cadmio que contiene propiedades mutagénicas, enfermedades renales, pérdida de cabello y dientes que afectan gravemente la salud. Otro metal pesado que afecta significativamente la salud humana es el plomo el cual da como resultado una alteración de la función corporal, que puede ser neurológica, cardiovascular, hematológica y reproductiva ^{4 5 6}.

Los filtros mixtos a base de material litológico y residuos agroindustriales se han convertido en una alternativa innovadora, económica y amigable con el medioambiente y en la actualidad son ampliamente usados para el tratamiento de aguas residuales.

Los residuos agroindustriales más utilizados para la purificación de aguas residuales, según recientes investigaciones, son los provenientes de las frutas; el bagazo de agave; la cachaza, el bagazo de caña, la carbonilla, la paja de trigo, paja de arroz, residuos de la agroindustria de la caña de azúcar, la cáscara de arroz, los desechos de frutos cítricos (bagazo y cáscara), la cáscara del plátano, cáscara de naranja, cáscara de banano, el tuza de maíz la zoca de café, las pastas proteicas, los lodos de depuradora, el suero de leche, el salvado de trigo, los mostos residuales, la vinaza, los residuos de material verde (cáscaras, hojas, tallos, bagazo de frutas), entre otros.

Sánchez y col (2017), utilizando filtros mixtos a base de material litológico y residuos agroindustriales, han logrado reducir casi por completo los contaminantes presentes en aguas residuales industriales ⁷.

El objetivo de la presente investigación fue la reducción de la concentración de cadmio y plomo presente en las aguas residuales del proceso de extracción de oro (Au), mediante la

utilización de un filtro mixto a base de material litológico y residuos agroindustriales (cáscara de banano, cáscara de naranja, cáscara de arroz).

OBJETIVOS

Objetivo general

Reducir la concentración de cadmio y plomo de las aguas de relaves mineros, mediante la utilización de un filtro mixto a partir de material litológico y residuos agroindustriales, para mejorar la calidad físico química del agua.

Objetivos específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente las muestras de agua residuales procedentes del proceso de extracción de oro.
- Determinar las concentraciones óptimas de los componentes del lecho filtrante para obtener mayor eficiencia de absorción de cadmio y plomo.
- Cuantificar el cadmio y plomo reducidos mediante filtración a través de lechos filtrantes.

HIPÓTESIS

Hipótesis nula

El filtro mixto elaborado a partir de material litológico, ceniza de cáscara de arroz y residuos agroindustriales (cáscara de banano y cáscara de naranja) no reducirá la concentración de cadmio y plomo en aguas de relaves mineros.

Hipótesis alternativa

“El filtro mixto elaborado a partir de material litológico, ceniza de cáscara de arroz y residuos agroindustriales (cáscara de banano y cáscara de naranja) reducirá la concentración de cadmio y plomo en aguas de relaves mineros”.

VARIABLES

Cantidad de componentes de lecho filtrante, tamaño de la partícula, concentración de cadmio y plomo reducido.

CAPÍTULO I:

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Relaves mineros

Un relave minero o cola es la mezcla de agua, mineral molido y demás componentes, los cuales dan como resultado final del proceso de extracción de minerales sulfurados, Este residuo es trasladado a través de cañerías a tanques en donde el agua es tratada para recircular de nuevo al proceso. Uno de los problemas fundamentales que genera la industria minera se encuentra asociada con el mal manejo de los relaves, derivando en la contaminación de los recursos hídricos, es necesario aplicar técnicas que ayuden a la disminución de la contaminación generada por las colas⁸. En la actividad minera se usan distintos métodos para el tratamiento de aguas ácidas provenientes de los procesos de cianuración. Entre los distintos métodos de eliminación de cianuro se encuentran:

- Oxidación química
- Degradación química
- Biodegradación

Dado el cierre de los acopios donde se encuentra el relave, se realiza una serie de actividades de origen técnico lo cuales posibilitem la inocuidad de las colas en un período de tiempo establecido, el uso de la fitorremediación como técnica para almacenar metales pesados que se hallen en los relaves es una de las alternativas más factibles desde el punto de vista socioeconómico y ambiental. Las colas generadas en el proceso de cianuración albergan elementos tóxicos como Cadmio y Plomo, entre otros. Estos metales al entrar en contacto con el agua o subsuelo varían sus composiciones naturales⁹. El uso de filtros litológicos es una alternativa rentable: se basa en el uso de material litológico, acompañado de material filtrante (residuos agroindustriales) para disminuir o retener compuestos de origen orgánico e inorgánicos que son nocivos para el ecosistema.

1.2. Aguas residuales de minería

Las aguas residuales efluentes de la minería a menudo tienen una concentración elevada de metales y metaloides. Esto se debe a la descarga de drenaje de la mina de la planta de procesamiento de metales y al lavado del material degradado a través del mecanismo de escorrentía. Estos metales tóxicos pueden ser transportados al estanque, zanja y agua del río

y eventualmente pueden afectar la vida de la gente local que usa esta agua como fuente primaria para sus necesidades diarias ¹⁰.

Tabla 1 Composición de las aguas residuales típicas de una mina de oro.

PARÁMETROS	COMPOSICIÓN TÍPICA	UNIDADES
DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA MINERÍA DE ORO		
pH	7.40	
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	5600	
Sólidos totales disueltos	2900	mg L^{-1}
Sólidos totales solubles	22	mg L^{-1}
Temperatura	31.3	(°C)
Cianuro	9	mg L^{-1}
As	7.350	mg L^{-1}
Fe	0.114	mg L^{-1}
Pb	0.140	mg L^{-1}
Cu	5.063	mg L^{-1}
Zn	0.042	mg L^{-1}
Cd	0.15	mg L^{-1}

Fuente: Tomado de ¹¹

1.3. Metales Pesados

Se conoce como metal pesado aquellos elementos tóxicos y peligrosos para el medio ambiente, estos cuentan con propiedades como: su alto índice de toxicidad, biotransformación y el almacenamiento de sustancias químicas en los organismos de seres vivos. La degradación de estos elementos es muy difícil por ende permanecen largos periodos de tiempo en el ecosistema. Los metales pesados cuentan con un alto peso atómico, estos son empleados en diferentes industrias, como: la minería donde se generan elevados niveles de estos elementos como lo son el cadmio (Cd) y plomo (Pb)¹². El (Cd) es conocido como un metal de evolución elevadamente tóxico, debido a exposiciones de concentraciones muy bajas de este elemento, esto puede generar daños crónicos a los seres vivos. Debido a la industrialización cada vez mayor en el mundo se calcula que alrededor de 30,000 ton de Cd

son expuestas al hábitat durante cada año. Por ende, existen altos niveles de cd distribuidos en el agua, suelo y plantas de diferente parte del mundo, donde rebasan los límites máximos permisibles (LMP) establecidos en las distintas normativas. Este metal permanece en circulación en la naturaleza por altos periodos de tiempo debido a que no es degradable, esto sumado a su constante movimiento, dominio en la acumulación y su alto grado de peligrosidad en mínimas concentraciones, lo transforma en unos de los metales más peligrosos¹³.

Las plantas tienden a acumular altas dosis de cadmio lo cual afecta a los animales de origen herbívoro, generando daños críticos a la salud del animal, y estos a su vez son consumidos por el ser humano, desarrollándose una cadena trófica. Uno de los ecosistemas más afectados son los ríos los cuales son los que reciben grandes descargas de aguas de origen Industrial que contienen altos niveles de cadmio, estos son depositados en los sedimentos y son absorbidos por el medio acuático, afectando así a toda la población marítima. Actualmente se ha descubierto que este produce una gran afectación a la salud de los humanos y animales, afectando órganos como los pulmones y el sistema nervioso. En las plantas afecta al periodo de crecimiento retrasando, estrés oxidativo y daño al ADN¹⁴. Otro de los metales pesados con similar toxicidad al Cd es el Pb, este es usado desde la antigüedad, debido a su capacidad para fundirse rápidamente, el exceso de plomo provoca en las personas afectaciones renales, hemática y afecta al sistema nervioso central en algunos casos esta puede provocar hasta la muerte. Los efectos del Pb, en la salud fueron diagnosticados apenas en décadas recientes donde se conoció los efectos negativos que este provoca al estar expuestos a este metal, la OMS define que la intoxicación por plomo es un problema mundial, que es necesario detectar a tiempo, haciendo que sea más fácil de sobrellevar la situación; es necesario tener información clara y llegar a niños y adultos con programas que incentiven el buen manejo del mismo, mediante emisiones educativas. Las afecciones a la salud del trabajador generadas por el plomo ocurren en las áreas de metalurgia y minería extractiva¹⁵.

1.3.1. Cadmio

El cadmio (Cd) es un metal de transición tóxico no esencial que representa un riesgo para la salud tanto de humanos como de animales. Se produce de forma natural en el medio ambiente como un contaminante derivado de fuentes agrícolas e industriales¹⁶.

1.3.1.1. Forma química y propiedades del cadmio

El cadmio (Cd; número atómico 48, peso atómico 112,41) pertenece al grupo XII de la tabla periódica de elementos químicos. Este metal blando, de color blanco plateado, es químicamente similar al zinc y al mercurio en sus propiedades físicas y químicas¹⁶.

Tabla 2 Propiedades físicas y químicas del cadmio

Propiedad	Valor
Número atómico	48
Peso atómico	112,41 u
Punto de fusión	321,07 °C
Punto de ebullición	767,3 °C
Densidad a 20°C	8,65 g/cm ³

Fuente: Tomado de ¹⁶.

1.3.2. Plomo

Uno de los metales con mayor abundancia en el ambiente es el plomo, el cual se encuentra presente en el mar, cuenta con concentraciones entre 0,003 y 0,20 mg / L, y permanecen en tierras que no han sido cultivadas, cerca de fuentes de contaminación industrial. La principal causa de la contaminación del agua por plomo, se debe a los procesos que se realizan en fábricas de pintura, baterías, minería¹⁷.

1.3.2.1. Forma química y propiedades del plomo

El plomo (Pb; número atómico 82, peso atómico 207,19) pertenece al grupo XII de la tabla periódica de elementos químicos. Este metal es blando maleable y de color gris¹⁸.

Tabla 3 Propiedades físicas y químicas del plomo

Número atómico	82
Peso atómico	207,19 g/mol
Punto de fusión	327,4 °C
Punto de ebullición	1723 °C
Densidad a 16°C	8,65 g/ml

Fuente: Elaboración propia

1.4. Minería aurífera en El Ecuador

Ecuador tiene una importante ubicación y un clima diverso a esto se le agrega un patrimonio mineral, como oro, plata, cobre, hierro los mismos que se encuentran ubicados en las provincias de El Oro, Pichincha, Bolívar, Zamora Chinchipe, Napo, Sucumbíos. Además, es importante recalcar que la minería tiene un papel muy importante, debido a la demanda económica que esta aporta y la forma en cómo se va desarrollando con el pasar del tiempo. La minería trae consigo una lucha constante desde hace mucho tiempo, entre los cuales se encuentra el movimiento indígena, empresas multinacionales y gubernamentales. Todo en cuanto a qué piden los derechos legítimos para que se aplique la minería de una forma libre. En Ecuador hay una gran demanda de mineras multinacionales, porque cuenta con grandes recursos para ser explotados. Aunque no se está respetando los intereses y los derechos de las personas que habitan al alrededor de las minas, esto ha llevado que haya personas desalojadas de sus hogares, y que no llegan a un acuerdo para evitar la contaminación ambiental que esta provoca, como contaminando los ríos y provocando así enfermedades en niños, adultos y en animales, es decir existe un desenfreno por parte de las mineras donde no se respetando la integridad ni los derechos de los que ahí habitan¹⁹.

1.5. Minería en el sector El Pache

La planta de beneficio del sector el pache presta servicios de flotación, trituración y molienda, esta cuenta con tres molinos y tres trituradoras añadido a esto con concentración gravimétrica, piscinas de sedimentación, clarificación, recirculación para bombas en el proceso, a continuación, se detalla todo el proceso que este lleva:

- Lavado: Se descartan los lodos y toda la materia orgánica que se encuentra en los minerales.
- Trituración: reducir el tamaño de los escombros de la piedra de mina
- Molienda: El tamaño de las partículas gruesas se reduce debido a la pulverización.
- Homogeneización: Triturar la mezcla para compensar los cambios. Tamaño de partícula y composición química.
- Clasificación: Esparcimiento de la mezcla según su tamaño.
- Concentración: clasificación del mineral que está en buen uso.
- Gravimétrica: utilizar hasta la mínima cantidad del material que necesitamos aislar, se necesitan grandes cantidades de agua.

- Flotación: Manipula el proceso físico-químico de bastante complejidad para obtener una buena separación del material.
- Magnética: Es una técnica mediante ondas que se utiliza para generar atracción de diferentes minerales a un campo magnético.

En el proceso de trituración se necesitará los equipos y maquinarias:

- Bandas transportadoras
- Apron feeder
- Criba vibratoria
- Quebradora con diseño de quijadas
- Quebradora de conos estándar

La planta de beneficio minero situada en “El Pache” que cuenta con un servicio integrado de equipos y etapas para el proceso de maniobra:

- Laboratorio
- Tolva gruesa
- Tolva fina
- Patio mineral
- Tanques para solución
- Filtros de arena
- Espesador primario
- Flotación
- Precipitación
- Taller de mantenimiento de Equipos
- Oficinas
- Servicios

Esta planta de beneficio minero entrega su material a empresas de China, además determinan ley de plata, oro, cobre. Todo este tipo de actividades producen desechos líquidos y sólidos, que estos a su vez contaminan el medio ambiente, provocando daños en la salud de las personas y animales, añadido también que no realizan un manejo adecuado sobre la contaminación que este provoca²⁰.

1.6. Residuos agroindustriales

Los residuos agroindustriales provocan un impacto ambiental mundialmente, esto se debe a la gran demanda que este produce, no cuenta con un proceso adecuado provocando así una contaminación total inadecuada. Según estudios realizados por la cámara de comercio de la India nos muestra que el 60 y 70% de desechos son desechados al medio ambiente, sin tener algún tipo de tratamiento. Actualmente existe una gran demanda en la industria que generan los residuos, se están buscando muchas formas que ayuden buen al manejo de estos y así brindar el uso necesario que requieren. Cada vez que un producto es sacado al mercado se forman subproductos, estos son utilizados por el hombre, animales y el consumo industrial, lo cual sería una forma de sacar un beneficio financiero. Es preciso recalcar que la mayor parte de industrias no cuentan con un método para el manejo de estos residuos, debido a que se les generarían altos costos de reutilización, es por tal motivo que prefieren desecharlos a los vertederos. Las grandes industrias alimenticias generan cantidades insuperables de desechos, los cuales podrían tener diferentes usos sin embargo no se le da el mantenimiento adecuado, estos provienen de frutas y vegetales como la naranja y la cáscara de banano verde, se podría utilizar para la obtención de biogás, en aceites esenciales, pectinas, e incluso en la alimentación animal y también como abono para las plantas. También lo arrojan a la basura y esto se convierte en compost para plantas y en concentrado para animales²¹.

1.6.1. Cáscara de banano verde

En general, la cáscara de banano verde se suele descartar, pero se puede reutilizar como ingrediente en la elaboración de recetas debido a que es rica en minerales y es un antioxidante. La cáscara de *Musa Paradisiaca* es enriquecida por potasio, es también bueno para el organismo ya que previene la fatiga muscular y la debilidad cuando una persona hace ejercicio físico, es ahí donde el potasio actúa como ente regulador de la presión arterial, haciendo que bajen los niveles en la retención de líquidos y también ayuda a prevenir infartos. Hoy en día, se producen millones de toneladas de subproductos agrícolas todos los días. Su mal manejo hace que este tenga un impacto negativo en el medio ambiente, es así que se ve afectada la economía y el impacto social. Sería diferente si se sacara beneficios de estos subproductos, se estaría contribuyendo al desarrollo sostenible, y a la reutilización del mismo, sería una forma de uso responsable para el planeta, conforme va pasando el tiempo existe un importante crecimiento en la producción del banano. La obtención de productos mediante la producción de banano forma una fuente de biomasa de rápida utilización, en la obtención de la materia prima y así poder desarrollar nuevos productos, de los cuales se

obtiene un valor agregado y son llamados desechos, se puede obtener un sinnúmero de compuestos de la cáscara de banano verde como: celulosa, pectina, colorantes naturales, todo esto es utilizado en la industria dado que conforme pasa el tiempo existe un aumento de estos subproductos. Consecuentemente el banano en Ecuador podría ser aprovechado doblemente, todo esto con fines nutricionales e industriales ya que la cáscara de banano tiene diferentes usos importantes en la industria como por ejemplo en la utilización de material para filtrar agua debido a los componentes que este tiene²².

1.6.1.1. Características de la cáscara de banano verde

La cáscara de banano verde posee gran capacidad de adsorción, debido a su composición: celulosa (23.02%), hemicelulosa (23.03%), lignina (29.87%), y sales minerales (0.78%), la composición de la cáscara de banano cambia dependiendo del origen y la variedad²³.

En la siguiente tabla 4 podemos observar la composición de la cáscara de banano verde.

Tabla 4 Características químicas de la cáscara de banano verde

CÁSCARA DE BANANO VERDE	VALORES
Valor energético	110,50 kcal
Hidratos de carbonos	26,20
Proteínas	1,20
Potasio	434 mg
Calcio	12,50 mg
Magnesio	41,50 mg
Fósforo	38,70 mg
Hierro	0,90 mg
Cobre	0,30 mg
Zinc	0,30 mg
Manganeso	0,70 mg
Vitamina C	18,70 mg
Fibras	2,30

Fuente: Tomado de²⁴

1.6.2. Cáscara de naranja

Uno de los cítricos más abundantes en la India es la naranja (*Citrus sinensis*) y la cáscara de naranja que se convierte en un subproducto en las grandes industrias donde utilizan las frutas, este es utilizado principalmente como alimento para animales está compuesto de piel y pulpa que es el residuo sobrante después de la extracción del jugo, esta contiene principalmente celulosa, pectinas lignina, pigmentos de clorofila y de más compuestos de bajo peso molecular, además se le atribuye la presencia de limoneno. Estas son reconocidas como residuos agroindustriales ya que cuentan con propiedades absorbentes utilizados en el proceso de la adsorción. Las cáscaras de naranjas es una buena alternativa para el proceso de la absorción especialmente en metales como Cadmio y Plomo, además de ser una alternativa rápida y de poca rentabilidad en métodos convencionales comparado con otro tipo de adsorbentes que sirven para la eliminación de metales pesados. Las *citrus sinensis* son de gran utilidad como adsorbentes en el tratamiento de aguas relavera, todo debido a su gran superficie y los grupos funcionales activos, pero a veces el elevado costo hace que este método no se use²⁵.

1.6.2.1. Características químicas de la cáscara de naranja

La piel de la cáscara de naranja está constituida de mesocarpio y epicarpio o también conocido como albedo que es la parte blanca de la piel de la naranja, está también posee glándulas de aceite aromático, y sirve también como adsorbente.

En la siguiente tabla, encontraremos la composición química de la cáscara de naranja.

Tabla 5 Características químicas de la cáscara de naranja

CÁSCARA DE NARANJA PORCENTAJES	
Agua	78%
Ácidos libres	0,12%
Glucosa	7,35%
Sacarosa	2,25%
Lípidos	0,42%
Proteína	1,24%
Celulosa	1,84%
Lignina	0,84%
Cenizas	0,05%

Fuente: Tomada de ²⁶

1.6.3. Cáscara de arroz

El Ecuador es el cuarto país con mayor producción de arroz, dado que se cosecha alrededor de 1,6 toneladas al año, lo que hace que se produzca gran cantidad, la misma que no es empleada como alimento de animales, provocando así una acumulación en los botaderos donde se procede a ser quemada de una forma descontrolada. La misma que provoca una contaminación en el medio ambiente, este es un daño que casi todos los países tienen debido que es uno de los principales alimentos consumidos. Generando demasiados residuos todo esto, porque no poseen una eliminación adecuada. En Ecuador se considera muy poco rentable la disposición final de la cáscara de arroz ya que no genera grandes ingresos, por tal motivo que en la actualidad hay muchas industrias interesadas en darle un valor a los residuos ya sea como residuos agroindustriales o convirtiéndolo en cenizas para procesos de absorción²⁷.

Tabla 6 Composición de la cáscara de arroz

COMPOSICIÓN PORCENTAJES	
SiO ₂	15.30
Al ₂ O ₃	0.56
Fe ₂ O ₃	0.07
Na ₂ O	0.082
K ₂ O	0.18
CaO	0.018
MgO	0.37
LOI	83.12
P ₂ O ₅	0.30

Fuente: Tomada de ²⁸

1.6.3.1. Cenizas de la cáscara de arroz

La cáscara de arroz al ser quemada totalmente todo el 20% de la cáscara se forma en cenizas, pero estas aún se considera un residuo agroindustrial por no tener un fin determinado. Este además es liviano y resplandeciente y es bastante absorbente, además posee sílice en su textura. Al ser puzolánico actúa como efecto de relleno y dureza y hace que al mezclarse con material litológico conserve su dureza y no se agriete.

Muchas de las veces al no tener una disposición final adecuada son desechados a los vertederos provocando así una contaminación al ecosistema, contaminando aguas, suelo y el aire. Al darle un buen uso como lecho filtrante ayudará la minimización del impacto ambiental y un beneficio económico de quien lo aproveche²⁹.

Tabla 7 Composición química de la ceniza de cáscara de arroz

COMPOSICIÓN DE CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ	PORCENTAJES
SiO ₂	82.13
Al ₂ O ₃	4.27
Fe ₂ O ₃	0.38
Na ₂ O	0.14
K ₂ O	1.23
CaO	0.16
MgO	1.65
LOI	8.60
P ₂ O ₅	1.44

Fuente: Tomada de ²⁸

1.7. Material Litológico

Este actúa como adsorbente de metales como el cadmio (Cd) y el plomo (Pb). Estos suelos suelen ser analizados por diferentes industrias, con el objetivo de obtener los sustratos

calcinados. Se caracteriza por poseer partículas sueltas, es decir pasan los líquidos con total normalidad debido a su textura blanda, es considerado un material litológico arenoso³⁰.

1.7.1. Lecho Filtrante

Un lecho de filtro es un material, como la arena, que se utiliza para eliminar ciertos materiales, incluido el aceite o los sólidos, de una corriente líquida. Se utilizan comúnmente para limpiar corrientes de aguas residuales industriales y se pueden instalar como sistemas de fosas sépticas residenciales. La tecnología de lecho filtrante más común es un sistema de alimentación por gravedad, donde el líquido ingresa desde la parte superior y se mueve hacia la tubería de drenaje en la parte inferior.

1.8. Filtración

La filtración es usada para la eliminación y disminución de indicadores de contaminación, sólidos suspendidos y así eliminar los niveles de turbidez, esta maniobra consiste en hacer que el agua fluya controladamente a través de un lecho filtrante que es diseñado de material litológico, grava, y lecho filtrante elaborado de materia orgánica y ceniza de cáscara de arroz, la filtración debe ser lenta y se realizó mediante análisis de laboratorio. Es importante obtener una eficiente adsorción de metales pesados y poder obtener agua segura libre de contaminación³¹.

1.9. Espectroscopía de absorción atómica EAA

La EAA se ha transformado en una de las herramientas más utilizadas en la química analítica. Todo esto debido a la determinación de metales y metaloides, esta es una técnica que brinda bastante sensibilidad para muchas aplicaciones y es libre de interferencias. Existen 2 celdas de átomos básicos, un medio para convertir la muestra, generalmente un líquido, en átomos libres que se utilizan en la espectroscopia de adsorción atómica. La espectroscopia de adsorción atómica requiere de más habilidad de quien la maneja y es menos rápida, pero hace que se produzcan determinados límites de detección sustancialmente superiores comparados con otros³².

1.9.1. Espectroscopia de absorción atómica del horno de grafito GFAAS

La espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS) es una técnica instrumental comúnmente utilizada para el análisis elemental de muestras. Este enfoque, también llamado espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS), implica el

control de la absorción de luz por los átomos producidos en un horno de grafito calentado resistivamente (o atomizador electrotérmico). Sus ventajas incluyen excelentes límites de detección con requisitos de volumen de muestra bajos, por lo general 20 ml. Las muestras suelen introducirse en el horno mediante un muestreador automático. Tradicionalmente, las fuentes de excitación de los átomos han sido fuentes de línea (LS), como lámparas de cátodo hueco (HCL) y lámparas de descarga sin electrodos (EDL) que vaporizan y atomizan el analito a temperaturas de hasta 3000°C antes de su detección. Para el análisis de muestras, generalmente es necesario abordar la absorción de los componentes de la matriz mediante el uso de un método de corrección de fondo³³.

CAPÍTULO II:

2. METODOLOGÍA

2.1. Tipo de investigación

El presente estudio es una investigación experimental, de tipo descriptivo debido a que se procedió a manipular la variable independiente para determinar el porcentaje de remoción de cadmio y plomo del agua de relave.

2.2. Identificación de variables

2.2.1. Variable Independiente

- Residuos Agroindustriales
- Material litológico

2.2.2. Variable Dependiente

Porcentaje de remoción de cadmio y plomo.

2.3. Población y muestra

2.3.1. Población

La población la conforma el agua de relave que genera la empresa minera ubicada en el sector “El Pache”, perteneciente a la provincia “El Oro”.

2.3.2. Muestra

Se tomaron 3 muestras de agua proveniente de un punto estratégico de la piscina de relave, cabe decir que esta fue tomada en época seca, fue almacenado en botellas de plástico ámbar de 1 litro y almacenado en una hielera *cooler* a una temperatura de 5°C

2.4. Ubicación de la investigación

La presente investigación se desarrolló en el laboratorio de investigación de la facultad de ciencias químicas y de la salud de la Universidad Técnica de Machala, dónde se realizó la preparación de las muestras y construcción del filtro usando medios filtrantes. Los análisis para determinar las concentraciones de Cd y Pb, turbidez, color y cianuro libre se realizaron en los laboratorios “Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) del cantón Quevedo, provincia de Los Ríos.

2.5. Materiales, equipos, reactivos y materiales complementarios

2.5.1. Materiales

- Bureta de 250ml
- Vasos de precipitación de 500ml y 100ml
- Mortero
- Caja Petri
- Tamiz
- Envase ámbar de 1 litro
- Piseta
- Papel Filtro
- Embudo
- Jeringas de 50ml

2.5.2. Equipos

- Mufla
- Horno Rango 0 – 400°C
- Balanza
- pH-metro
- Espectrómetros de masas

2.5.3. Reactivos

- Agua destilada
- Ácido nítrico

2.5.4. Materiales complementarios

- Cáscara de banano
- Cáscara de naranja
- Cenizas de cáscara de arroz
- Arena
- Grava

2.6. Desarrollo experimental

2.6.1. Recolección de muestras de agua

Las 3 muestras, fueron tomadas a las 5:00 am cuando el flujo de descarga estaba recorriendo hacia la piscina de relaves, con ayuda de un balde con una piedra grande en su interior fue colgado en un extremo de una caña de bambú, para así llegar al centro de la piscina y tomar la muestra. Las medidas de dicha piscina de relave son 16x16x10.

Se recolectó las 3 muestras en botellas de plástico ámbar de 1 litro, previamente lavadas con ácido nítrico al 0,1M. Luego se las almacenó en una hielera *cooler* a una temperatura de 5°C con el fin de conservarlas hasta llegar a el laboratorio de investigación de la facultad de ciencias químicas y de la salud de la Universidad Técnica de Machala, dónde se realizó la preparación de las muestras para ser enviadas a los laboratorios del INIAP, cantón Quevedo, provincia de Los Ríos tal y como lo indica la norma INEN 2169:2013³⁴. Cabe decir que el muestreo se realizó en época seca.

2.6.2. Preparación de la muestra

Las muestras antes de ser llevadas a los laboratorios del INIAP, cantón Quevedo, provincia de Los Ríos, se las paso por un proceso de preparación dependiendo de los análisis de nuestro interés.

- Para la determinación de cadmio y plomo se les realizó por un proceso de filtrado para reducir la mayor cantidad de materia orgánica y partículas en suspensión, seguidamente se acidifica con 1 ml de ácido nítrico al 37% con el fin de conservar las muestras hasta llegar al laboratorio.
- Para la determinación de turbidez y color colocamos las muestras tal y como la obtuvimos en el muestreo, con una temperatura de 1 a 5°C, para así conservarlas hasta que lleguen a su destino.
- Para la determinación de cianuro libre se las pasó por un proceso de filtrado para reducir la mayor cantidad de materia orgánica y partículas en suspensión, seguidamente se alcaliniza con 5 mg de hidróxido de sodio al 17,5% con el fin de conservar las muestras hasta llegar al laboratorio.

2.6.3. Análisis de muestras

2.6.3.1. Determinación de cadmio y plomo por GFAAS

El método GFAAS se llevó a cabo en el equipo de espectrometría de absorción atómica del horno de grafito modelo *HGA 900* marca *Perkin Elmer*, los análisis e información fueron facilitadas por parte de los laboratorios del INIAP, cantón Quevedo, provincia de Los Ríos, usando como métodos de referencia *APHA 3113 B Electrothermal Atomic Absorption Spectrotic Method*

Para determinar las concentraciones de cadmio y plomo depositamos las muestras en un tubo de grafito pequeño, con el fin de vaporizar y atomizar el analito. Con ayuda de un software compatible con Windows se debe calibrar la longitud de onda con la luz, la cual será absorbida por el elemento de interés (cadmio y plomo).

Una vez digerida la muestra a analizar aplicar el siguiente método; tomar un volumen alrededor de 10µL con ayuda de una micropipeta, luego se inyecta en la entrada superior del tubo de grafito. Se calienta el solvente hasta el punto de su ebullición que va de 80° a 180°C, para evaporar el solvente y componentes volátiles. Posteriormente se lo calcina a una temperatura de 350° a 1600°C, con el fin de eliminar gran cantidad de material orgánico el cual se encuentra en la muestra, sin tratar que se pierda una parte del analito. En la última etapa se da la atomización, donde un horno se calienta a una temperatura de 1800°C a 2800°C, para evaporar los residuos del calcinado en donde se consigue verificar la espectroscopia, por lo que se logra llevar a los átomos a su estado fundamental. En el último paso se puede visualizar la absorbancia en el software del equipo.

2.6.3.2. Determinación de pH

Para determinar el pH se usó como método de referencia *Standard Methods for the examination of the wáter & wastewater 4500-H⁺*. Primero se calibró el pH-metro de marca *Ohrus* modelo *Starter 5000*; para luego tomar una muestra de 50 ml de agua de relave minero con el fin de sumergir el electrodo el cual tiene como función ejercer una fuerza eléctrica entre el ácido y el agua; para así obtener las lecturas de medición de pH.

2.6.3.3. Cuantificación de sólidos totales

Para determinar los sólidos totales se usó como método de referencia *Standard Methods for the examination of the wáter & wastewater 2540*. Pesar una cápsula de porcelana grande (P_1). Colocar 100 ml de muestra y llevar a un secado completo dentro de una estufa a 105°C. Dejar reposar en un desecador para pesar la cápsula y el sedimento (P_2)³⁵.

$$PPM_{ST} = (P_1 - P_2) * 10^6 / 100$$

P_1 = cápsula vacía

P_2 = cápsula con la muestra

2.6.3.4. Cenizas

Para determinar las cenizas se usó como referencia el Método 2540.E (*STANDARD METHODS, 2005*). Colocar un crisol en una mufla durante 25 min a una temperatura de 550°C, luego llevar al desecador por lo menos una hora, para obtener una temperatura ambiente y pesar hasta que su peso sea constante, luego pesar 5g de muestra en el crisol con peso constante, llevar la muestra a una cocineta hasta que quede carbonizada. Posteriormente llevar la muestra carbonizada para incinerarla en la mufla durante 3 horas con una temperatura de 550°C. Luego de ese lapso de tiempo se debe sacar la muestra de la mufla y llevarla a un secador hasta que se enfríe. Una vez que la muestra tenga temperatura de ambiente se debe pesar hasta que sea tarado, se debe registrar los datos y usarlos en la siguiente ecuación para así obtener el % de cenizas de la muestra.

$$\%Cenizas = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

m_2 = cápsula con las cenizas (g)

m_1 = cápsula con la muestra (g)

m_0 = cápsula vacía (g)

2.6.3.5. Turbidez

Para determinar la turbidez se utilizó un turbidímetro el cual da como resultado Unidades Nefelométricas (NTU) en la muestra y como método de referencia *Standard Methods for the examination of the wáter & wastewater 2130*. Antes de evaluar la muestra se calibra el dispositivo con dos soluciones de concentraciones conocidas, en este caso se prepara una

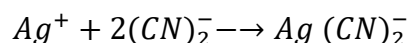
solución de 50 NTU (1 NTU: 7.5ppm de SiO_2) y una disolución de 10 NTU a partir de los 50 NTU. Luego proceder a evaluar la muestra³⁵.

2.6.3.6. Color aparente

Para determinar el color aparente, se utilizó un *Portable Datalogging Spectrophotometer* de marca *HACH* modelo *DR/2010* el cual se ajusta a una longitud de onda a $455\mu m$, como referencia se usó como método de referencia *Standard Methods for the examination of the wáter & wastewater 2120*. Para calibrar el equipo se debe colocar una celda el blanco (agua destilada), filtrar 20 ml de muestra para leer en el equipo con el fin de minimizar los problemas de error. Evaluar la muestra.

2.6.3.7. Cianuro libre por volumetría

Para determinar cianuro libre, se utilizó como referencia el método estándar SM-4500-CN-D, el cual es aplicable en concentraciones mayores a 1mg/l de cianuro. Esta técnica se basa en la reacción del nitrato de plata ($AgNO_3$) con el ion cianuro (CN^-) dando como producto un complejo soluble $Ag(CN)_2^-$ ³⁶.



Cabe decir que cuando se termina el cianuro en la solución el exceso de plata precipita como $AgCN$, o reacciona por el indicador Yoduro de Potasio. Dando, así como resultado en la titulación un tono turbio permanente, blanco o amarillo opaco.

Para determinar la concentración de cianuros se usa la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración de cianuro } \left(\frac{mg}{l}\right) = (A - B) * 20$$

A = ml de $AgNO_3$ empleados para titular 10 ml de la muestra

B = ml de $AgNO_3$ empleados para titular 10 ml de agua destilada

Para resolver los cálculos se establece que en un 1ml de $AgNO_3$ equivale a 20mg/l de cianuro, lo cual se toma una alícuota de 10ml de la muestra³⁶.

Tabla 8 Materiales y reactivos para determinar cianuro libre por volumetría.

MATERIALES	REACTIVOS
Vasos de precipitación 50ml	Yoduro de potasio al 5%
Bureta	Solución de Nitrato de plata 0.1N
Pipeta volumétrica de 10ml	Agua destilada
Soporte de bureta	
Agitador	

Fuente: Elaboración propia

Para la determinación de cianuro libre se debe tener en cuenta que las muestras deben estar en un rango alcalino. Colocar 10ml de muestra en un vaso de precipitación de 50ml y agregar 3 gotas de yoduro de potasio. Titular con la solución estándar de $AgNO_3$ hasta que haya un cambio de color a amarillo. En caso que no haya el indicador IK la alícuota tendrá un ligero turbio. Anotar el volumen de la solución usada. Repetir el mismo análisis usando agua destilada como blanco. Realizar cálculos

2.6.4. Recolección de los lechos filtrantes

2.6.4.1. Cáscaras de naranjas

Estas pertenecen al grupo *citrus x sinensis*, las cuales fueron recolectadas de las cevicherías del cantón Pasaje.

2.6.4.2. Cáscaras de banano verde

Las cáscaras de banano verde pertenecen a la especie *Musa paradisiaca* L. fueron recolectadas de la hacienda “San Juan” parroquia Barbones, cantón El Guabo, Provincia de El Oro.

2.6.4.3. Cenizas de cáscara de arroz

Las cenizas de cáscara de arroz (*Oriza sativa*) de la variedad INIAP 15, provienen de una empresa arrocera del cantón Arenillas, provincia de El Oro.

2.6.4.4. Material Litológico

El material litológico fue recolectado de una ladrillera ubicada en el cantón Pasaje en la Av. Jubones y Tarqui Vía, debido a que la arena utilizada para hacer bloques presenta características óptimas de absorción por su alto contenido de sodio, hierro, silicio, aluminio y potasio.

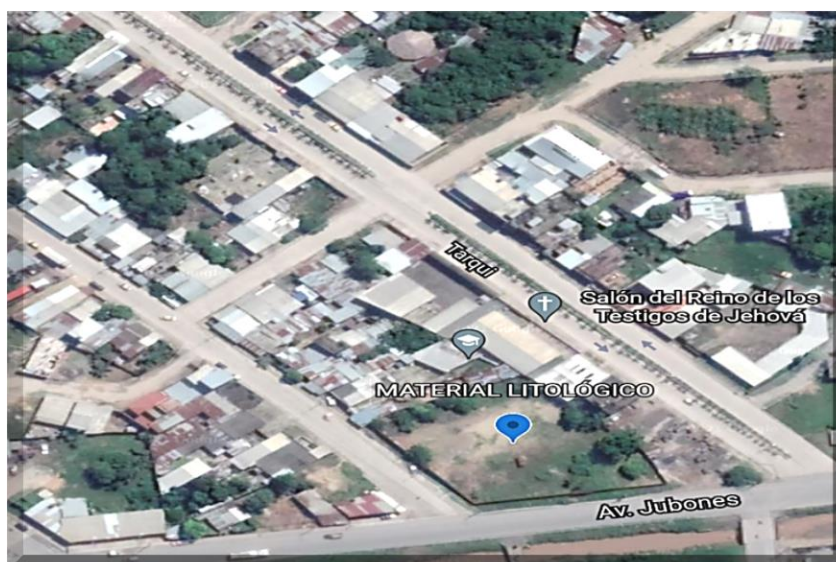


Figura 1 Localización del material litológico.

Fuente: Tomado de Google Earth.

2.6.4.5. Preparación del material filtrante

Una vez recolectadas las cáscaras de naranjas y de banano verde se procedió a lavarlas y a retirar todos los excesos, luego se las cortó en pequeños cuadros y se las llevó al horno. Cabe destacar que las descripciones de temperatura, tiempo y cortes las podemos encontrar en la Tabla 9.

Después de recolectar el material litológico se lo tamiza en un colador común con el fin de retirar partículas no deseables, luego se lo llevó a un proceso de tamizaje con mallas de en donde se consiguió el grano deseado de 1mm de diámetro, para así llevarlo posteriormente al horno.

Tabla 9 Secado de la materia prima

SECADO				
Materia Prima	Cantidad (Kg)	T (°C)	T (h)	Cortes
Cáscara de Naranja	1	60°	48	0,3 cm
Cáscara de Banano Verde	1	60°	48	0,3 cm
Material Litológico	1	60°	2	0,5 cm

Fuente: Elaboración propia

2.6.4.6. Preparación del material litológico combinado con las cenizas de cáscara de arroz (CCA).

Para la preparación del lecho filtrante combinado con material litológico y CCA, colocamos tierra y CCA en un vaso de precipitación, posteriormente agregamos agua destilada hasta conseguir una mezcla homogénea y maleable. Luego colocamos la mezcla en una jeringa de 60ml y se la presiona hasta obtener una tira de forma espaguetis, después procedimos a cortar milimétricamente a una longitud de 5mm. Se procedió a secar al ambiente durante 24h, para luego llevarla a un proceso de calcinación, con el fin de que se compacte la tierra y CCA.

Tabla 10 Calcinación del material litológico combinado con cenizas de cáscara de arroz.

MATERIA PRIMA	TIEMPO	
	CALCINADO	
	T (°C)	t(h)
Material Litológico combinado con cenizas de cáscara de arroz	600	3

Fuente: Elaboración propia

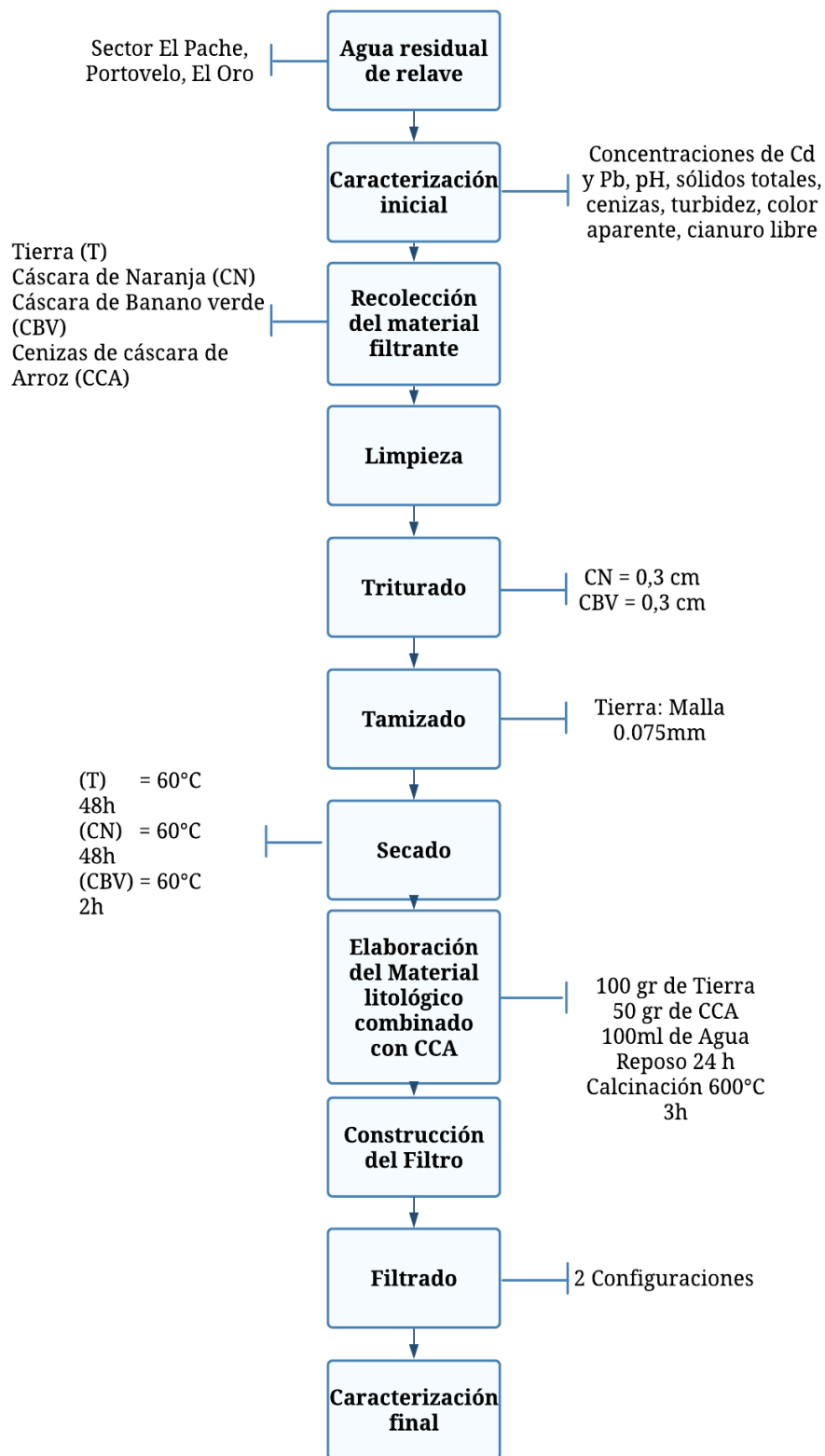
2.6.4.7. Formación de las pruebas de filtración

Tabla 11 Porcentaje de los medios filtrantes

N° PRUEBA	CANTIDAD DE LECHOS FILTRANTES (g)				CONCENTRACIONES INICIALES DE AGUA DE RELAVE MINERO (mg/L)
	Cáscara de Naranja	Cáscara de Banano Verde	Cenizas de cáscara de arroz	Material Litológico combinado	
1	50	0	0	50	Cd: 0,11 Pb: 0,3
2	33,33	33,33	8	33,33	Cd: 0,11 Pb: 0,3

Fuente: Elaboración propia

2.6.4.8. Diagrama de flujo del proceso



Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de la muestra inicial

La caracterización es importante porque de esta manera podemos conocer la composición fisicoquímica de una muestra objeto de estudio, como las aguas de relaves mineros. A continuación, en la tabla 12 se presentan los diversos compuestos y concentraciones del agua residual estudiadas.

Tabla 12. Composición de las aguas residuales

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
Cadmio	0,11	mg/L
Plomo	0,3	mg/L
pH	9.575	
Sólidos totales	5940	mg/L
Cenizas	3,98	g
Turbidez	1,38	NTU
Color aparente	24	U Pt-Co
Cianuro libre	1,25	mg/L

3.2. Concentraciones óptimas de la Composición de los lechos filtrantes

Los componentes de los lechos filtrantes y sus respectivas concentraciones son las que permiten remover contaminantes de las aguas residuales, tales como materia orgánica, conductividad y metales pesados. A continuación, en la figura 2 se muestra la composición de los dos (2) lechos filtrantes diseñados.

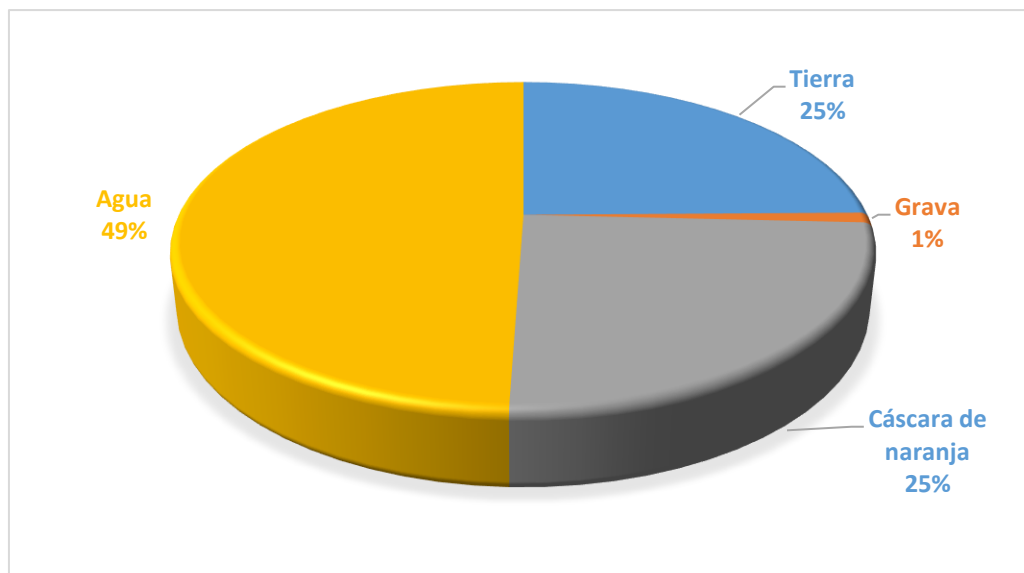


Figura 2. Composición del lecho filtrante 1 (ML + C_n)

3.2.1. Cáscara de naranja

La cáscara de naranja seca presenta paredes celulares las cuales contienen polisacáridos, proteínas, lípidos y numerosos grupos funcionales (grupos amino, carboxílico, hidroxílico, fosfato y tiol) que son capaces de enlazar metales pesados en la superficie de estos.

Estudios similares de absorción de metales pesados, aplicando ceniza de cáscara de arroz (98% de dióxido de silicio), han logrado obtener porcentajes de absorción de alrededor del 87,12%³⁷.

3.2.2. Cáscara de banano verde

Para el diseño de (ML+C_{bn}+C_{za}) adicionamos cáscara de banano verde seco (CBVS) debido a que esta aporta números grupos funcionales que ayudan al proceso de absorción. A continuación, en la figura 3 se puede apreciar la variación de la concentración de formulación con adición de CBVS.

3.2.3. Cenizas de cáscara de arroz

Las cenizas de cáscara de arroz son producidas por un proceso de combustión en la cual genera una variedad de óxidos, entre los más destacables tenemos al dióxido de silicio con una proporción de 98%, el cual confiere la capacidad de adsorción como lo es su área superficial y tamaño de particular, dando así un logro alto de remoción de metales pesados³⁸.

La adición de cenizas de residuos lignocelulósicos (cáscara de arroz) ayuda a incrementar la capacidad de absorción de metales pesados, debido a su alto contenido de dióxido de silicio SiO_2 , el cual debido a sus características morfológicas y sus propiedades fisicoquímicas puede fácilmente absorber metales pesados tales como plomo, cromo, cadmio, arsénico y zinc ³⁸.

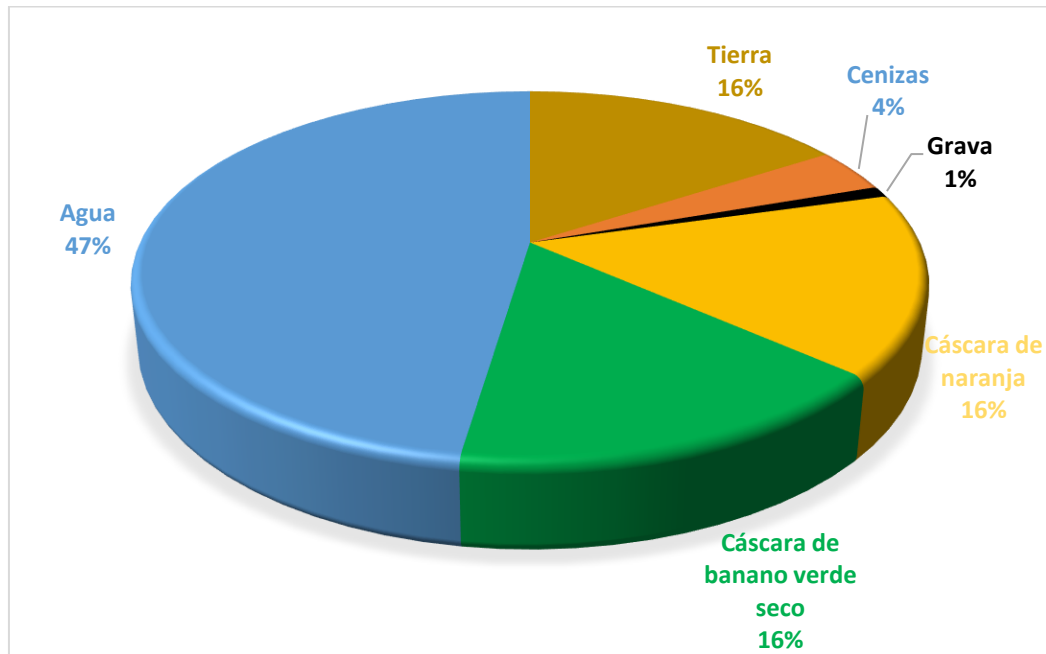


Figura 3. Composición del lecho filtrante 2 (ML+C_{bn}+C_{za})

El lecho filtrante con adición de cáscara de banano, contribuyó al incremento de la eficiencia del lecho en la absorción de metales pesados (Cd y Pb), debido a que se incrementó la cantidad de grupos funcionales y por ende la capacidad de absorción.

Estudios de evaluación de la capacidad de absorción de metales (Pb (II) > Cu (II) > Ni (II) > Cr (III) > Zn (II) pesados utilizando la cáscara de banano verde, han logrado remover hasta 13.46 mg/g ³⁹.

3.3. Cuantificación del cadmio y plomo por GFAAS

Saber la cantidad de metales pesados que existe en una muestra de agua es importante, debido al peligro que estos representan para la salud de quienes están en contacto, beben o utilizan para el riego de plantaciones agrícolas. A continuación, en la figura 4 se muestran los resultados de la concentración de cadmio y plomo antes y después del proceso de absorción.

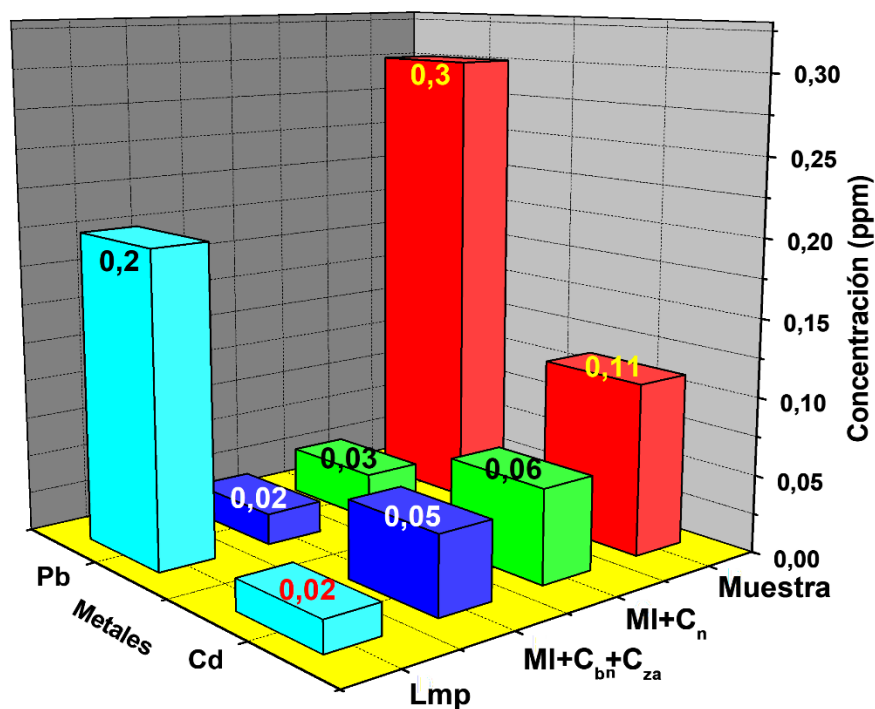


Figura 4. Concentración de cadmio y plomo antes y después del proceso de absorción

Mediante la utilización del filtro ($ML + C_n$) con material litológico más cáscara de naranja molida (0.03 cm), se logró obtener una reducción del 90% concentración de plomo y del 93,33% de reducción, utilizando el filtro ($ML+C_{bn}+C_{za}$) con material litológico más cáscara de banano y naranja más cenizas de cáscara de arroz.

La reducción de cadmio fue de 45,45% utilizando el filtro con material litológico más cáscara de naranja molida (0.03 cm), este residuo contiene grupos de los carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, los cuales son los responsables de las interacciones electrostáticas y de la unión con los diferentes iones metálicos y la reducción de cadmio fue 54,54% utilizando el filtro con material litológico más cáscara de banano y naranja más cenizas de cáscara de arroz, la cáscara de banano posee gran número de moléculas con carga negativa como carbonil, carboxil, sulfidril, fosfato e hidroxil, las cuales ayudan a enlazar metales pesados como el cadmio y poder retirarlo de la soluciones acuosas donde se encuentran.

Se puede evidenciar que existe mayores porcentajes de adsorción de cadmio y plomo en el filtro donde se utiliza cáscara de banano y naranja + cenizas de cáscara de arroz, debido a los diversos grupos funcionales que poseen estos residuos ²⁵.

3.4. Determinación de la eficiencia en el proceso de adsorción de cadmio y plomo

Establecer la capacidad de adsorción de un filtro compuesto, es esencial para poder establecer su eficiencia y optimización del proceso. A continuación, en la figura 5 se muestran los valores de la eficiencia de adsorción de cadmio y plomo en los dos filtros estudiados.

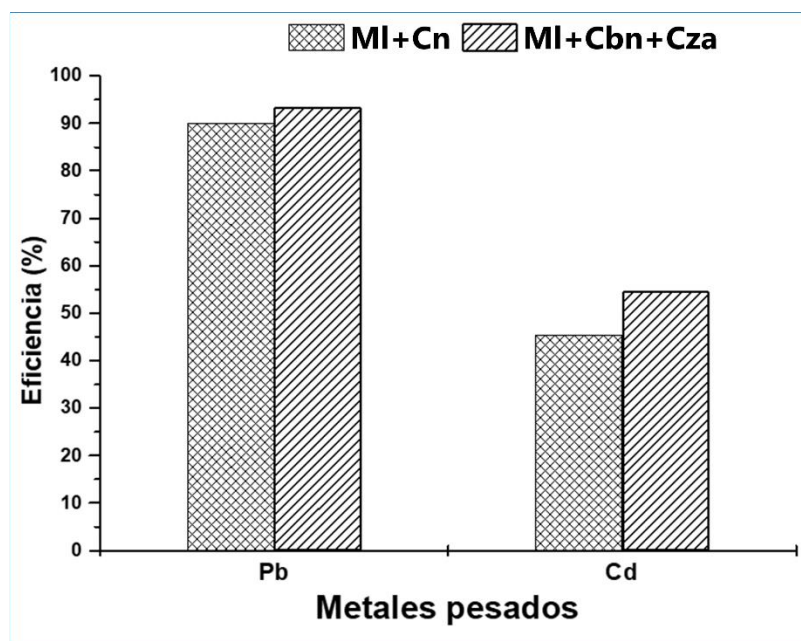


Figura 5. Porcentajes de eficiencia de adsorción de los dos filtros estudiados

Como podemos ver existe mayor eficiencia de adsorción de plomo (92%) en el filtro (ML+C_{bn}+C_{za}) elaborado a base de material litológico + cáscara de banana y naranja + ceniza de cáscara de arroz, y 90% de reducción de plomo en el filtro (ML + C_n) con material litológico + cáscara de naranja. Con respecto a la eficiencia de adsorción de cadmio, existió un 45% en el filtro con material litológico + cáscara de naranja y 54% de eficiencia en el filtro de material litológico + cáscara de banana y naranja + ceniza de cáscara de arroz. La presencia de dióxido de silicio en el lecho filtrante, provoca una ligera deshidratación de la solución y de los iones metálicos como el plomo, lo que justifica que exista mayor eficiencia de adsorción de plomo.

Estudios de adsorción de iones de plomo de aguas residuales utilizando nanoesferas de sílice sintetizadas en plantillas de carbonato de calcio, indican que a medida que la temperatura aumenta aún más, el grado de hidratación de los iones metálicos hidratados también aumenta, lo que justifica mejores tasas de adsorción asociadas con temperaturas más altas⁴⁰.

Investigaciones similares indican que la ceniza de la cáscara de arroz, rica en dióxido de silicio es un material muy eficiente para adsorber metales pesados y bajo valor económico⁴¹.

3.5. Remoción de sólidos de las aguas residuales de relaves mineros para la extracción de oro

La eliminación de sólidos totales es un paso fundamental para reducir la concentración de sustancias (arenas) que interfieren en la determinación de la concentración de metales pesados. En la figura 6 se muestran los porcentajes de reducción de sólidos totales en los diferentes ciclos de recirculación.

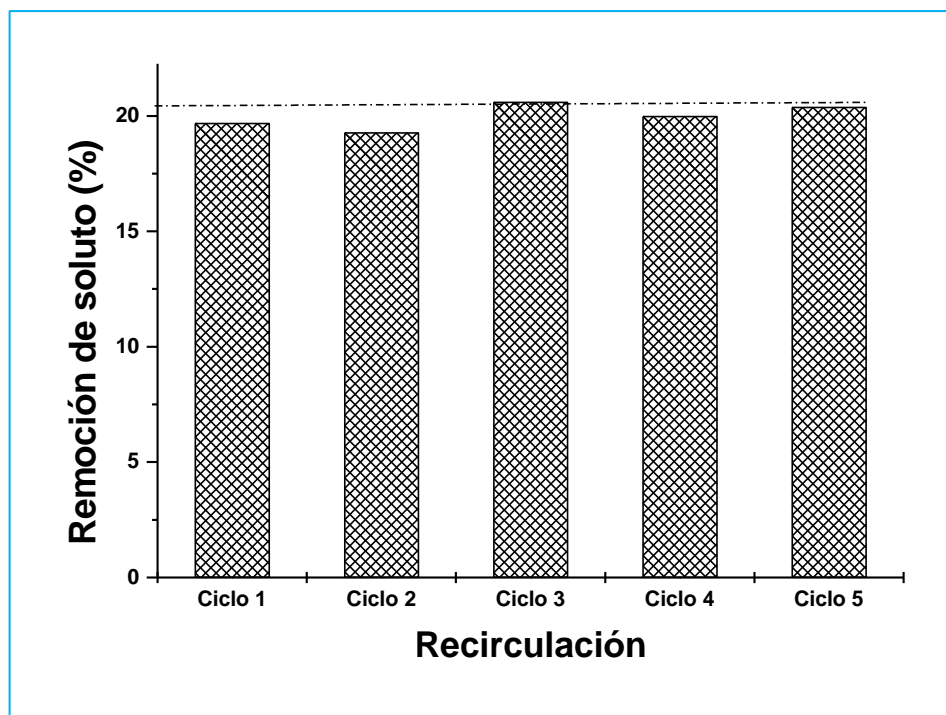


Figura 6. Porcentajes de remoción de sólidos totales de las aguas residuales de relaves mineros

Como podemos apreciar en la figura 6 los porcentajes de remoción de sólidos se encuentran alrededor de $\approx 20\%$, por lo que fue necesario realizar 5 ciclos de recirculación para eliminar casi en su totalidad los sólidos del agua residual.

Procesos de filtración utilizando residuos agroindustriales, indican que realizando proceso de recirculación en el filtrado de aguas residuales, es posible alcanzar porcentajes de remoción cercanos al 100%⁴².

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

- El agua residual utilizada para el desarrollo de nuestra investigación fue caracterizada mediante el método de referencia *Standard Methods for the examination of the wáter & wastewater*, donde se pudo determinar que las concentraciones de cadmio y plomo y pH alcalinos 9.575 superan los máximos permisibles según la norma oficial mexicana del año 1996. En el caso del plomo se encuentra 33,33% por encima del LPM y el cadmio se encuentra 81,82% por encima del LPM.
- Los resultados obtenidos demuestran que existe una relación directa entre el porcentaje de adsorción de metales pesados (cadmio y plomo) y el tipo de residuo utilizado para el filtro. Al añadir cáscara de naranja se están adicionando grupos funcionales que enlazan a los metales pesados. La adición de cenizas de cáscara de arroz, rica en dióxido de silicio (98%), incrementa la capacidad de adsorción de metales pesados (cadmio y plomo), debido a las propiedades químicas del compuesto antes mencionado.
- Mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica se determinó que la concentración de plomo se redujo de 0.3 ppm a 0.03 ppm al filtrar el agua residual en el filtro ($ML + C_n$) compuesto por material litológico y cáscara de naranja y de 0.3 ppm a 0.02 ppm en el filtro ($ML+C_{bn}+C_{za}$) compuesto por material litológico + cáscara de banano y naranja + cenizas de cáscara de arroz. La reducción de la concentración de cadmio se cuantificó desde 0.11 ppm a 0.06 ppm filtrando el agua residual en el filtro 1 a base de material litológico + cáscara de naranja y desde 0.11 ppm a 0.05 ppm en el filtro ($ML+C_{bn}+C_{za}$) elaborado con material litológico + cáscara de banano y naranja + cenizas de cáscara de arroz. El filtro ($ML+C_{bn}+C_{za}$) compuesto por material litológico, cáscara de naranja, cáscara de banano y cenizas de cáscara de arroz es el más eficiente al remover un mayor porcentaje de cadmio y plomo del agua de relave utilizada en nuestro estudio.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

- Usar tierra arcillosa para la elaboración del material litológico debido a que esta tierra nos garantiza que contiene sílice, alúmina, óxido de hierro y otros metales alcalinos, los cuales ayudarán en la compactación.
- Realizar los cortes de las cáscaras de tamaño uniforme para que haya una mejor compactación en el filtro.
- Usar guantes al momento de manipular las muestras para que no haya contacto con la piel y así evitar irritaciones o intoxicaciones por la presencia de los metales pesados.
- Hacer un lavado con agua hervida o alcohol a las cáscaras trituradas previamente al filtrado para evitar el arrastre del pigmento de estas.
- Se sugiere realizar un análisis previo a los materiales filtrantes que se vayan a utilizar para la elaboración del filtro con el fin de evitar alteraciones en los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Quero, P.; Zorrilla, M.; Morales, S.; Rodríguez, M. Determinación de La Contaminación Por Metales Pesados En Suelos Aledaños a La Empresa Electroquímica de Sagua. **2017**, *44*, 53–63.
- (2) Sánchez, L.; Leifsen, E.; Verdú, A. D. Minería a Gran Escala En Ecuador: Conflicto, Resistencia y Etnicidad. *AIBR Rev. Antropol. Iberoam.* **2017**, *12* (2), 169–192. <https://doi.org/10.11156/aibr.120205>.
- (3) GIZ; MPCEIP. Libro Blanco de Economía Circular de Ecuador. *Minist. Prod. Comer. Exterior, Inversiones y Pesca* **2016**, *1* (9), 211.
- (4) Aji, M. P.; Wiguna, P. A.; Karunawan, J.; Wati, A. L.; Sulhadi, S. Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil. *Procedia Eng.* **2017**, *170*, 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.007>.
- (5) Du, B.; Zhou, J.; Lu, B.; Zhang, C.; Li, D.; Zhou, J.; Jiao, S.; Zhao, K.; Zhang, H. Environmental and Human Health Risks from Cadmium Exposure near an Active Lead-Zinc Mine and a Copper Smelter, China. *Sci. Total Environ.* **2020**, *720*, 137585. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137585>.
- (6) Debnath, B.; Singh, W.; Manna, K. Sources and Toxicological Effects of Lead on Human Health. *Indian J. Med. Spec.* **2019**, *10* (2), 66. https://doi.org/10.4103/injms.injms_30_18.
- (7) Sánchez, J.; Paredes, B. Analisis de La Cama de Turba Como Filtro En El Tratamiento de Aguas Residuales Provenientes de La Lavadora y Lubricadora de Autos “lavauto” Ubicada En La Ciudad de Latacunga Provincia de Cotopaxi. *Вестник Росздравнадзора* **2017**, *6*, 5–9.
- (8) Valderrama, J. O.; Campusano, R.; Espindola, C. Minería Chilena: Captura, Transporte, y Almacenamiento de Dióxido de Carbono En Relaves Mediante Líquidos Iónicos y Carbonatación Mineral. *Inf. tecnológica* **2019**, *30* (5), 357–372. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642019000500357>.
- (9) Espín, D.; Jarrín, J.; Escobar, O. Manejo, Gestión, Tratamiento y Disposición Final de Relaves Mineros Generados En El Proyecto Río Blanco. *Ciencias Segur. y Def.* **2017**, *II* (4), 1–12.
- (10) Abu Bakar, A. F.; Yusoff, I.; Fatt, N. T.; Othman, F.; Ashraf, M. A. Arsenic, Zinc, and

- Aluminium Removal from Gold Mine Wastewater Effluents and Accumulation by Submerged Aquatic Plants (*Cabomba Piauhyensis*, *Egeria Densa*, and *Hydrilla Verticillata*). *Biomed Res. Int.* **2013**, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/890803>.
- (11) Acheampong, M. A.; Meulepas, R. J. W.; Lens, P. N. L. Removal of Heavy metals and Cyanide from Gold Mine Wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85 (5), 590–613. <https://doi.org/10.1002/jctb.2358>.
- (12) Dunia, M.; Heredia, R. *Intoxicación Ocupacional Por Metales Pesados Occupational Poisoning Due to Heavy Metals*; 2017; Vol. 21.
- (13) Hernández, Y.; Rodríguez, P.; Peña, M.; Cartaya, O. Toxicidad Del Cadmio En Las Plantas y Estrategias Para Disminuir Sus Efectos. Estudio de Caso : El Tomate. **2019**, 40 (3).
- (14) Mero, M.; Pernía, B.; Ramírez-Prado, N.; Bravo, K.; Ramírez, L.; Larreta, E.; Egas, F. Concentration of Cadmium in Water, Sediments, *Eichhornia Crassipes* and *Pomacea Canaliculata* in the Guayas (Ecuador) River and Tributaries. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2019**, 35 (3), 623–640. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.09>.
- (15) Narváez Jaramillo, M. E. .; Pozo Hernández, C. E. .; Alonzo Pico, O. M. . Intoxicación Por Plomo y Efectos Neurocomportamentales En La Asociación de Carpinteros Ciudad de Tulcán, 2018. *Med. Clin. (Barc)*. **2020**, 129 (15), 600.
- (16) Genchi, G.; S, S.; Graziantono, L.; Carocci, A.; Catalano, A. The Effects of Cadmium Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, 17 (Cd), 1–24.
- (17) Vizcaíno, L.; Fuentes, N.; González, H. Adsorption of Lead (II) with Stems and Leaves of *Eichhornia Crassipes* in Aqueous Solution. *Udca* **2017**, 20 (Ii), 435–444.
- (18) Salas-Marcial, C.; Garduño-Ayala, M. A.; ; Mendiola-Ortiz, P.; Vences-García, J. H. .; ZetinaRomán, V. C. .; Martínez-Ramírez, O. C.; Ramos-García, M. D. L. Fuentes de Contaminación Por Plomo En Alimentos, Efectos En La Salud y Estrategias de Prevención. *Rev. Iberoam. Tecnol. Postcosecha* **2019**, 20.
- (19) Massa- Sánchez, P.; Arcos, R. del C.; Maldonado, D. Large - Scale Mining and Social Conflicts: Analysis of Southern Ecuador. **2018**, 49 (194).
- (20) Gutierrez Luzuriaga, K. L. Análisis Del Impacto Ambiental de Una Planta de Beneficio Minera “El Pache” En La Provincia de El Oro. *Utmach* **2019**, 1 (2), 22.

- (21) Vargas Isaza, C. A. .; Urrego Yepes, W. .; Arbeláez Vergara, M. Y. .; C.J., S. M. Revisión- Comportamiento Físicoquímico de Compuestos de Caucho Natural Al Adicionar Residuos Agroindustriales Como Cargas Reforzantes. **2019**, 129–149.
- (22) Pilco, G.; Borja, D.; Goetschel, L.; Andrade, P.; Irazabal, J.; Vargas-Jentzsch, P.; Guil-Guerrero, J. L.; Rueda-Ayala, V.; Ramos, L. A. Caracterización Bromatológica y Evaluación de La Actividad Antimi- Crobiana En Cáscara de Banano Ecuatoriano (Musa Paradisiaca). *Enfoque UTE* **2018**, 9 (2), 48–58. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v9n2.297>.
- (23) López Giraldo, J.; Cuarán Cuarán, J. C.; Arenas García, L. V.; Flórez Pardo, L. M. Usos Potenciales de La Cáscara de Banano: Elaboración de Un Bioplástico. *Rev. Colomb. Investig. agroindustriales* **2014**, 1, 7. <https://doi.org/10.23850/24220582.109>.
- (24) Carlbajal, M.; Murgueitio, F. *Caracterización de Las Proteínas de La Cáscara de Plátano Tipo Williams (Giant Cavendish)*.; 2017; Vol. 53.
- (25) Almowallad, S. A.; Aljobair, M. O.; Alkuraieef, A. N.; Aljahani, A. H.; Alsuhaibani, A. M.; Alsayadi, M. M. Utilization of Agro-Industrial Orange Peel and Sugar Beet Pulp Wastes for Fungal Endo- Polygalacturonase Production. *Saudi J. Biol. Sci.* **2021**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.10.005>.
- (26) Ocas Quiliche, L. M. Rendimiento de Pectina de La Cáscara de Naranja (Citrus Sinensis L.) a Diferentes Valores de PH y Tiempos de Extracción. *Univ. Nac. Cajamarca* **2020**, 174.
- (27) Zambrano Zambrano, A. G.; Cedeño Palacios, A. C.; Garcia Macías, V. L.; Alcívar Cedeño, E. U. Aprovechamiento de La Cascarilla de Arroz (Oryza Sativa) Para La Obtención de Fibras de Celulosa Use of Rice Husk (Oryza Sativa) for the Production of Cellulose Fibres Uso de Casca de Arroz (Oryza Sativa) Para Obtenção de Fibras de Celulose *Cienciasde Nat. Polo del Conoc.* **2021**, 6 (4), 415–437. <https://doi.org/10.23857/pc.v6i4.2572>.
- (28) Singh, B. *Rice Husk Ash*; Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00013-4>.
- (29) Silva, L. R. da; Cordillera Carvalho, K. N. de; Valle Salles, P.; Silveira Braga, F. C. Hormigón Con Ceniza de Cascarilla de Arroz (CCA) y Residuos de Construcción y

- Demolición (RCD). **2019**, 8 (4).
- (30) Millán, F.; Prato, J.; González, C.; Márquez, A.; Djabayan, P. Quimisorción de Cu (II) En Sustratos Calcinados Elaborados Con Un Material Litológico de Cargas Variables Refractarias Oxídicas. **2019**.
- (31) Torres-Parra, C. A.; García-Ubaque, C. A.; García-Ubaque, J. C.; García-Vaca, M. C.; Pacheco-García, R. Safe Water for Rural Communities from an Alternative Filtration System. *Rev. Salud Publica* **2017**, 19 (4), 453–459. <https://doi.org/10.15446/rsap.v19n4.56039>.
- (32) Hill, S. J.; Fisher, A. S. *Atomic Absorption, Methods and Instrumentation*, 3rd ed.; Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6>.
- (33) Butcher, D. J. Innovations and Developments in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS). *Appl. Spectrosc. Rev.* **2021**, 0 (0), 1–18. <https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1919896>.
- (34) INEN. Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2169: 2013 Agua, Calidad de Agua, Muestreo Manejo y Conservación de Muestras. *Inst. Ecuatoriano Norm.* **2013**, 26.
- (35) Torres Avalos, G. A.; Lozano González, E. A. Disminución de Sólidos de Aguas Grises Mediante Un Proceso de Aireación. *Ra Ximhai* **2017**, 393–404. <https://doi.org/10.35197/rx.13.03.2017.23.gt>.
- (36) Auquilla Arévalo, L. M.; Damián Vélez, C. I. Reducción de Cianuro de Agua Residual Proveniente de Una Empresa Metalúrgica Por Tratamiento Oxidativo Con Peróxido de Hidrógeno. **2019**.
- (37) Cardona, A. F.; Cabañas, D. D.; Zepeda, A. Evaluación Del Poder Biosorbente de Cáscara de Naranja Para La Eliminación de Metales Pesados , Pb (II) y Zn (II) Evaluation of the Power of Orange Peel Biosorbent for the Removal of Heavy Metals , Pb (II) and Zn (II). *Ingeniería* **2013**, 17 (1), 1–9.
- (38) Priya, A. K.; Yogeshwaran, V.; Rajendran, S.; Hoang, T. K. A.; Soto-Moscoso, M.; Ghfar, A. A.; Bathula, C. Investigation of Mechanism of Heavy Metals (Cr⁶⁺, Pb²⁺& Zn²⁺) Adsorption from Aqueous Medium Using Rice Husk Ash: Kinetic and Thermodynamic Approach. *Chemosphere* **2022**, 286 (August 2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>.
- (39) Low, K. S.; Lee, C. K.; Leo, A. C. Removal of Metals from Electroplating Wastes

- Using Banana Pith. *Bioresour. Technol.* **1995**, *51* (2–3), 227–231. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)00123-I](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00123-I).
- (40) Lei, T.; Li, S. J.; Jiang, F.; Ren, Z. X.; Wang, L. L.; Yang, X. J.; Tang, L. H.; Wang, S. X. Adsorption of Cadmium Ions from an Aqueous Solution on a Highly Stable Dopamine-Modified Magnetic Nano-Adsorbent. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14* (1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3154-0>.
- (41) Llanos Páez, O.; Ríos Navarro, A.; Jaramillo Páez, C. A.; Rodríguez Herrera, L. F. La Cascarilla de Arroz Como Una Alternativa En Procesos de Descontaminación. *Prod. + Limpia* **2016**, *11* (2), 150–160. <https://doi.org/10.22507/pml.v11n2a12>.
- (42) Hu, P.; Liang, L.; Xie, G.; Zhou, S.; Peng, Y. Effect of Slurry Conditioning on Flocculant-Aided Filtration of Coal Tailings Studied by Low-Field Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Micro-Tomography. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2020**, *30* (6), 859–864. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.07.008>.

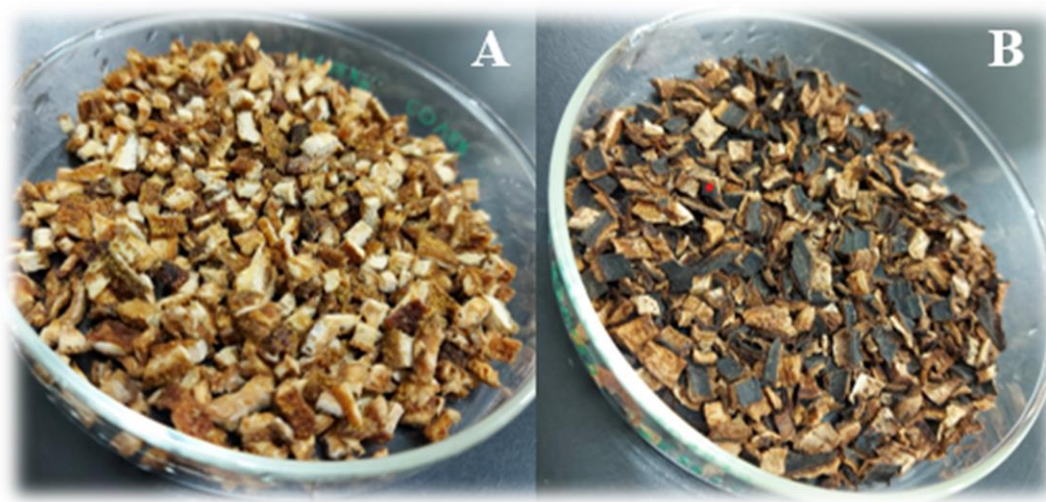
ANEXOS



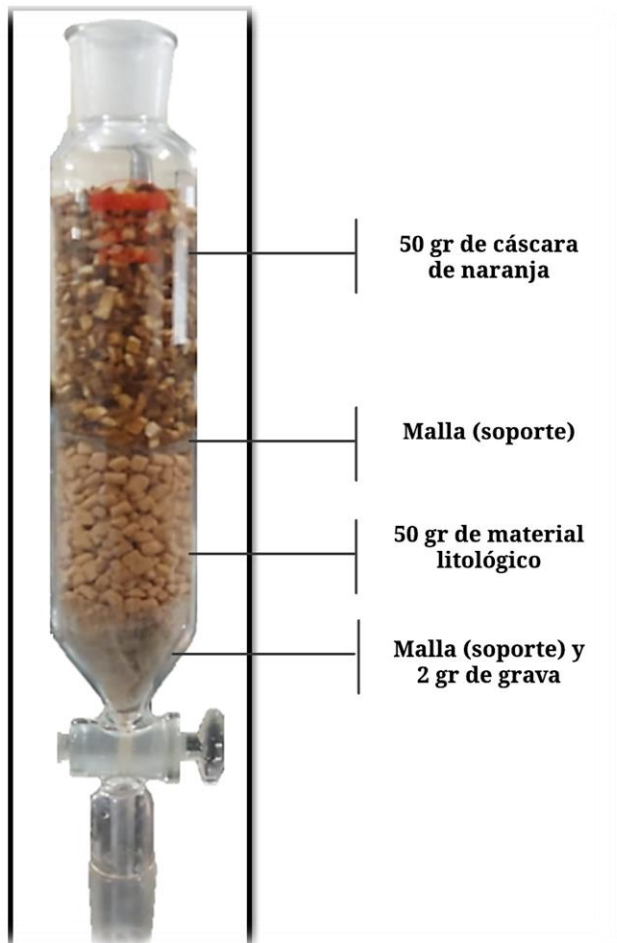
ANEXO 1 Secado de las cáscaras de naranja (A) y banano verde (B)



ANEXO 2 Material litológico



ANEXO 3 Materiales filtrantes secos, cáscara de naranja seca (A) y cáscara de banano verde seco (B)



ANEXO 4 Primer filtro compuesto por material litológico y cáscara de naranja (ML + Cn)



ANEXO 5 Segundo filtro compuesto por material litológico + cáscara de naranja + cáscara de banano verde + cenizas de cáscara de arroz ($ML+C_{bn}+C_{za}$)