

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales

TRATAMIENTO DEL SEDIMENTO MARINO DEL RAMAL B DEL ESTERO SALADO DE GUAYAQUIL, POR EL MÉTODO “SOIL-WASHING”, PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS.

PROYECTO DE GRADUACIÓN

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

KAREN JOCELYN GUARCO RODRÍGUEZ

GUAYAQUIL-ECUADOR

AÑO

2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por todas las oportunidades que me ha brindado a lo largo de la vida, por guiar mis pasos y no dejarme rendir ante los obstáculos.

Agradezco a mis padres que han estado y siguen estando día a día a mi lado, para ayudarme y apoyarme en todo lo que sea necesario. Les agradezco por mi educación, por los valores y principios que me otorgaron, por su experiencia y sabiduría y por su apoyo incondicional.

A mi director MSc. Raúl Serrano, al PhD. Luis Domínguez, y la PhD Olga González, les quedo eternamente agradecida por su apoyo y constante colaboración en el proyecto de graduación.

A mis amigos que no dejaron que me rinda y aportaron con cada grano de arena para que cumpla con mi objetivo. Agradezco a Helen Abatte, Stefhy Aguilar, Jonathan Bello, Christopher Varela, Laila Santana, Anita Murillo, Tyrone Alcívar.

A Eduardo Granizo que desde lejos estuvo conmigo en cada momento, y a todos aquellos que me apoyaron les doy las gracias.

Karen Jocelyn Guarco Rodríguez

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres, mi familia, y mis amigos

Karen Jocelyn Guarco Rodríguez

TRIBUNAL

MSc. Oswaldo Valle
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

MSc. Raúl Serrano C.
DIRECTOR DE PROYECTO

PhD. David Matamoros
VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Karen Jocelyn Guarco Rodríguez

RESUMEN

El Estero Salado es un estuario que al interior de la ciudad de Guayaquil, constituye un recurso natural de gran valor para la comunidad. Sin embargo, a lo largo de los años, desechos domésticos, agrícolas e industriales han sido depositados en su cauce, provocando un cambio en su hábitat natural, que originó la emigración y desaparición de varias especies.

Uno de los contaminantes tóxicos persistentes encontrados en el sedimento marino del estuario, son los metales pesados tales como Cd, Cr, Ni y Pb, que provocan el daño del ecosistema. El aspecto más importante que los distingue de otros contaminantes, es el no ser biodegradables, provocando la bioacumulación en las diferentes especies a través de la cadena trófica.

El Estero se divide en cuatro zonas y la zona IV está dividida en siete tramos denominados A, B, C, D, E, F, G localizados al este de la ciudad de Guayaquil, según informes técnicos de la consultora Parsons Company del M.I Municipalidad de Guayaquil. Debido a que el ramal B es considerado como el más contaminado de todos, el estudio se enfoca en la remoción de los metales pesados de este ramal.

Entre los diversos métodos para tratar los suelos contaminados por metales pesados, se tiene la técnica ex – situ “Soil-Washing”, y la técnica de precipitación, las cuales se van a utilizar para evaluar la remoción de metales pesados en el sedimento marino del ramal B del Estero Salado ubicado en la ciudad de Guayaquil.

La aplicación del tratamiento consiste en usar dos reactores batch posicionados en serie, a nivel laboratorio. En el primer reactor, se aplica la técnica Soil Washing, para remover los metales pesados del sedimento, y en el segundo, se aplica la técnica de precipitación para remover los metales del ácido gastado, producto del primer reactor.

Para la evaluación de este tratamiento físico químico, se tienen tres variables independientes: tipo de ácido, concentración y tiempo de remoción, logrando con esto la obtención de diversos resultados para el porcentaje de remoción. Dichos resultados de porcentaje de remoción se evalúan para determinar cuál es el ácido, concentración y tiempo óptimo para el tratamiento.

El ramal B del Estero Salado posee un sedimento marino con alto contenido de metales pesados (4,05 ppm Cd, 521,81 ppm Cr total, 311,01 ppm Ni, y 37,35 ppm Pb), un pH de 8,86, 44% de humedad, 9% de contenido de materia orgánica y 92% de cenizas.

De acuerdo al análisis mecánico, el sedimento tiene 75% de arena y 17% de limo y arcilla, razón por la cual es aplicable la técnica Soil Washing. El estudio se realizó con tres diferentes ácidos: oxálico, EDTA y fosfórico, en el cual el ácido fosfórico resultó ser el ácido óptimo para el tratamiento, a una relación 1:2, durante cuatro horas; además que en el ácido gastado se logró una precipitación mayor al 99%, aunque no necesariamente el más económico.

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
pH	Potencial de Hidrógeno
MO	Materia Orgánica
TULSMA	Texto Unificado de la Legislación Ambiental del Ecuador
LMP	Límite Máximo Permisible
GPS	Sistema de Posicionamiento Global
GCSC	Guía de calidad de sedimentos marinos de Canadá
UTM	Universal Transversal de Mercator
Pb	Plomo
Cd	Cadmio
Ni	Níquel
Cr total	Cromo total

SIMBOLOGIA

%	Porcentaje
μS	Microsiemens
Kg	Kilogramo
mg	Miligramos
L	Litro
cm	Centímetro
M	Molar
ml	Mililitro
G	Gramo

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	III
TRIBUNAL	IV
DECLARACIÓN EXPRESA	V
RESUMEN	VI
ABREVIATURAS	IX
SIMBOLOGIA	X
INDICE GENERAL	XI
INDICE DE TABLAS	XV
INDICE DE FIGURAS	XVIII
INDICE DE GRÁFICOS	XVIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.1. Problemática	5
1.2. Justificación	8
1.3. Hipótesis	10

1.4.	Objetivos-----	11
1.4.1.	Objetivo General -----	11
1.4.2.	Objetivos Específicos -----	11
1.5.	Metodología General-----	12
1.5.1.	Fase I. Muestreo y Caracterización del sedimento marino -----	12
1.5.2.	Fase II. Experimentación y Diseño -----	13
1.5.3.	Fase III: Evaluación de Resultados-----	14

CAPÍTULO 2

MARCO CONCEPTUAL----- 15

2.1.	Generalidades del Estero Salado y situación ambiental actual-----	16
2.2.	Metales Pesados-----	18
2.2.1.	Cadmio (Cd)-----	21
2.2.2.	Cromo total (Cr) -----	23
2.2.3.	Níquel (Ni) -----	24
2.2.4.	Plomo (Pb) -----	26
2.3.	Técnicas de remediación de suelos contaminados-----	29
2.4.	Remediación del sedimento utilizando la técnica “Soil – Washing”-----	30
2.5.	Referencias de la aplicación de la técnica de “Soil – Washing” en suelos contaminados-----	33
2.6.	Precipitación de metales -----	37

2.7. Legislación Aplicable-----	39
---------------------------------	----

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA GENERAL -----	43
----------------------------------	-----------

3.1. Selección de la zona de muestreo en el Estero Salado -----	44
---	----

3.1.1. Ubicación de las estaciones y muestreo del sedimento de Estero Salado -----	45
--	----

3.1.2. Recolección, conservación y procesamiento de las muestras -----	48
--	----

3.2. Caracterización del Sedimento del Estero Salado-----	49
---	----

3.2.1. Determinación del potencial de Hidrógeno (pH) en los sedimentos ---	49
--	----

3.2.2. Determinación del Contenido de Humedad -----	51
---	----

3.2.3. Determinación del Contenido de Materia Orgánica mediante pérdida por ignición (AASSTHO T267)-----	54
--	----

3.2.4. Determinación del Contenido de Cenizas-----	56
--	----

3.2.5. Análisis Granulométrico por Tamizado -----	56
---	----

3.2.6. Determinación del contenido de Metales Pesados -----	59
---	----

3.3. Metodología General de la Implementación del Tratamiento en el sedimento del ramal B del Estero Salado -----	62
---	----

3.3.1. Implementación de la técnica “Soil-Washing”-----	62
---	----

3.3.2. Cálculo de los metales pesados removidos del sedimento-----	66
--	----

3.3.3. Precipitación de los metales removidos -----	67
---	----

3.3.4.	Cálculo de los metales pesados precipitados-----	69
--------	--	----

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS ----- 70

4.1.	Caracterización del Sedimento del Estero Salado – Ramal B -----	71
4.1.1.	Determinación del potencial de Hidrógeno (pH) en los sedimentos ---	72
4.1.2.	Contenido de Humedad -----	72
4.1.3.	Determinación del Contenido de Materia Orgánica mediante pérdida por ignición (AASSTHO T267)-----	74
4.1.4.	Contenido de Ceniza-----	76
4.1.5.	Análisis Granulométrico del Sedimento -----	78
4.1.6.	Determinación del contenido de Metales Pesados -----	79
4.2.	Parte Experimental: Tratamiento del sedimento del ramal B del Estero Salado mediante la técnica Soil Washing -----	82
4.2.1.	Tratamiento con Ácido Oxálico -----	83
4.2.2.	Tratamiento con EDTA -----	91
4.2.3.	Tratamiento con Ácido Fosfórico-----	99
4.2.4.	Evaluación de todos los Tratamientos -----	107
4.2.5.	Precipitación química de los metales contenidos en el ácido gastado de cada tratamiento -----	109

CAPÍTULO 5**ANÁLISIS DE COSTOS ----- 114**

5.1. Análisis de Costos de la técnica Soil Washing ----- 115

CAPÍTULO 6**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ----- 117**

6.1. Conclusiones ----- 118

6.2. Recomendaciones ----- 120

ANEXOS ----- 122**BIBLIOGRAFÍA ----- 134****INDICE DE TABLAS**

Tabla 1.2.1 Parámetros de dos zonas distintas en el Estero Salado..... 9

Tabla 2.5.1. Eficiencias máximas obtenidas variando el ácido y su
concentración..... 34

Tabla 2.5.2. Concentración de metales pesados removidos del sedimento. 35

Tabla 2.7.1. Criterios de Remediación o Restauración (Valores Máximos
Permitidos)..... 40

Tabla 2.7.2. Límites permisibles para la identificación y remediación de
suelos contaminados 41

Tabla 2.7.3. Guía efecto de calidad de sedimentos en metales pesados.....	42
Tabla 3.1.1. Puntos de muestreo en el ramal B – Estero Salado.	46
Tabla 4.1.1. Ramal B: Contenido de humedad por estación de muestreo ...	73
Tabla 4.1.2. Cuadro comparativo del contenido de humedad	74
Tabla 4.1.3. Ramal B: Contenido de materia orgánica por estación de muestreo.....	75
Tabla 4.1.4. Cuadro comparativo del contenido orgánico	76
Tabla 4.1.5. Ramal B: Contenido de ceniza por estación de muestreo	77
Tabla 4.1.6. Cuadro comparativo del contenido de ceniza.....	77
Tabla 4.1.7. Granulometría del ramal B.....	78
Tabla 4.1.8. Contenido de metales pesados por estación de muestreo	80
Tabla 4.1.9. Contenido de metales pesados en la muestra denominada “ramal B”	80
Tabla 4.1.10. Cuadro comparativo del contenido inicial de metales pesados.	82
Tabla 4.2.1. Tratamiento con Ácido Oxálico Contenido final de metales pesados	83
Tabla 4.2.2. Contenido de metales pesados dentro de los límites permisibles para sedimentos marinos.....	84
Tabla 4.2.3. Tratamiento con Ácido Oxálico Remoción de metales	87
Tabla 4.2.4. Tratamiento con Ácido Oxálico Eficiencia del ácido*	88
Tabla 4.2.5. Tratamiento con EDTA Contenido de metales pesados	91

Tabla 4.2.6. Cumplimiento de los límites permisibles para sedimentos marinos	92
Tabla 4.2.7. Tratamiento con EDTA Remoción de metales.....	95
Tabla 4.2.8. Tratamiento con EDTA Eficiencia del ácido*	96
Tabla 4.2.9. Tratamiento con Ácido Fosfórico Contenido de metales pesados	99
Tabla 4.2.10. Cumplimiento de los límites permisibles para sedimentos marinos	100
Tabla 4.2.11. Tratamiento con Ácido Fosfórico Remoción de metales.....	103
Tabla 4.2.12. Tratamiento con Ácido Fosfórico Eficiencia del ácido*	104
Tabla 4.2.13. Contenido residual de materia orgánica en sedimentos tratados.....	108
Tabla 4.2.14. Tratamientos seleccionados de la técnica Soil Washing	109
Tabla 4.2.15. Análisis del efluente ácido de la técnica Soil Washing.	110
Tabla 4.2.16. Contenido de metales pesados en el ácido gastado.	110
Tabla 4.2.17. Análisis del líquido residual tratado.	111
Tabla 4.2.18. Contenido de metales pesados del líquido residual tratado.	111
Tabla 4.2.19. Remoción de metales pesados del ácido gastado.....	111
Tabla 5.1.1. Cantidad de reactivo necesario	115
Tabla 5.1.2. Análisis de costos por reactivos	116

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.2.1. Principales fuentes de procedencia de metales pesados en suelos.	19
Figura 2.6.1. Solubilidad de hidróxidos metálicos a diferentes valores de pH	38
Figura 3.1.1. Estaciones de muestreo del ramal B del Estero Salado	47
Figura 3.2.1. Determinación de pH del sedimento.	51
Figura 3.2.2 Secado de las muestras.....	52
Figura 3.2.3 Muestras en el Desecador	53
Figura 3.2.4. Muestras en la Mufla.....	55
Figura 3.2.5. Tamización en seco del sedimento	58
Figura 3.2.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica	62
Figura 3.3.1. Aplicación de la técnica Soil Washing en el sedimento.....	65

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.2.1. Contenido de Cd con respecto al tiempo.....	85
Gráfico 4.2.2. Contenido de Cr total con respecto al tiempo.....	86
Gráfico 4.2.3. Contenido de Ni con respecto al tiempo.....	86
Gráfico 4.2.4. Contenido de Pb con respecto al tiempo.....	87

Gráfico 4.2.5. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo	89
Gráfico 4.2.6. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo	90
Gráfico 4.2.7. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo	90
Gráfico 4.2.8. Porcentaje removido de Pb en el sedimento con respecto al tiempo	91
Gráfico 4.2.9. Contenido de Cd con respecto al tiempo.....	93
Gráfico 4.2.10. Contenido de Cr total con respecto al tiempo.....	94
Gráfico 4.2.11. Contenido de Ni con respecto al tiempo.....	94
Gráfico 4.2.12. Contenido de Pb con respecto al tiempo.....	95
Gráfico 4.2.13. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo	97
Gráfico 4.2.14. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo.....	97
Gráfico 4.2.15. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo	98
Gráfico 4.2.16. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo	98
Gráfico 4.2.17. Cambio de pH del suelo	100
Gráfico 4.2.18. Contenido de Cd con respecto al tiempo.....	101

Gráfico 4.2.19. Contenido de Cr total con respecto al tiempo.....	102
Gráfico 4.2.20. Contenido de Ni con respecto al tiempo.....	102
Gráfico 4.2.21. Contenido de Pb con respecto al tiempo.....	103
Gráfico 4.2.22. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo	105
Gráfico 4.2.23. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo.....	105
Gráfico 4.2.24. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo	106
Gráfico 4.2.25. Porcentaje removido de Pb en el sedimento con respecto al tiempo	106

INTRODUCCIÓN

El Estero Salado es un sistema estuarino que forma una conexión entre el río Guayas y el Golfo de Guayaquil. Debido a que concentra el 81% del sistema de manglares ecuatoriano, es considerado como uno de los sitios más grande y más productivos de la costa occidental de Sudamérica. Estos sistemas estuarinos ofrecen una variedad de bienes y servicios ecológicos, económicamente importantes para el sustento de la población. (Monserrate & Medina, 2011)

A pesar de su importancia, a lo largo de los años, desechos domésticos, agrícolas e industriales han sido depositados en el Estero, provocando que viajen por su cauce diversos tipos de contaminantes. Por parte de sus sedimentos, se tiene que aquellos que están asociados a manglares pueden actuar como sumideros y en las zonas costeras, como fuente de metales pesados por sus propiedades físico – químicas.

Los metales pesados son uno de los contaminantes más peligrosos en ecosistemas acuáticos por su persistencia y elevada toxicidad. El aspecto más importante que los distingue de otros contaminantes tóxicos, es el hecho de no ser biodegradables afectando a los organismos más pequeños y provocando la bioacumulación. Por esta razón es de suma importancia

cuantificar estos metales, y determinar un método para tratarlos. Entre los más frecuentes se tiene al As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn y Hg.

Existen diversas investigaciones como las de (Alcivar & Mosquera, 2011), (Avecillas, 2013), (Kuffó, 2013), en las cuales se han encargado de caracterizar y determinar el contenido de metales pesados en el sedimento de diferentes puntos del Estero Salado.

El alto contenido de contaminantes tóxicos, ha destruido el hábitat de varias especies acuáticas, provocando que emigren o desaparezcan. Basándose en esta información, se procede a seleccionar el ramal B del estuario y a continuación, aplicar un método para remover los metales tan tóxicos.

Para el tratamiento del sedimento (suelo) contaminado, existen diversos métodos y entre ellos se podría utilizar la técnica ex – situ “Soil-Washing”, conjuntamente con la técnica de precipitación. De esta manera, evaluar la remoción de metales pesados en el sedimento del ramal B del Estero Salado ubicado en la ciudad de Guayaquil, es un objetivo que se puede alcanzar.

La aplicación del tratamiento consistirá en usar reactores batch posicionados en serie, a nivel laboratorio. El primer reactor tendría como función, remover los compuestos contaminantes como los metales pesados, y en el segundo, se obtendría el precipitado de los mismos. Para la técnica “Soil-Washing”, es

crítico determinar la concentración de la solución extractante que se utilizará y durante qué tiempo se realizará la remoción; entre las soluciones el ácido oxálico, ácido fosfórico y EDTA, serán consideradas como opciones para el estudio.

Previo a cualquier experimentación, es importante realizar la caracterización de los sedimentos, determinando el pH, contenido de los metales pesados a estudiar, contenido de materia orgánica y granulometría. Junto con la determinación del contenido de metales pesados después del tratamiento, se podrá cumplir con la orientación del proyecto y evaluar la viabilidad del tratamiento aplicado.

Por último, para lograr este tratamiento ex-situ, se determinan las condiciones en las que se deben aplicar los ácidos estudiados, para obtener una alta eficiencia en la extracción de metales pesados. Así mismo, se determinará a nivel de laboratorio la cantidad del ácido necesario por kilogramo de sedimento marino, para lograr la remoción deseada de metales, dejando paso a ser utilizado en futuras investigaciones el diseño para todo el Estero Salado. Con este procedimiento se estima lograr la remoción del 60% de los metales Ni, Cr total, Cd y Pb, contenido en el sedimento del Estero Salado.

CAPÍTULO 1

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Problemática

El deterioro de los hábitats naturales ha sido producto del desarrollo urbano a nivel mundial, y el Estero Salado no es la excepción. La ciudad de Guayaquil es una de las áreas más poblada del Ecuador, y su crecimiento demográfico junto con sus actividades industriales, conllevan a la falta de abastecimiento de un adecuado sistema de canalización de alcantarillado, tratamiento de aguas residuales, disposición final de los desechos sólidos, entre otros. Todos estos factores, han influenciado de una u otra manera al deterioro de la calidad ambiental y cambios del paisaje del Estero. (Monserate & Medina, 2011)

Hace muchos años en los esteros, alrededor de la ciudad, se contaba con una flora y fauna muy diversificada. Aproximadamente 108 especies de plantas, reptiles, mamíferos, moluscos, anfibios, peces, crustáceos, e insectos. Orquídeas y aves de colores como los ibis blancos, el pato aguja, el zambullidor y la garza tricolor, se encontraban en los viejos mangles; y los esteros formaban parte de un gran atractivo paisajístico. Aquellas personas que vivían de la recolección de los moluscos, cangrejos y otros, perdieron su fuente principal de ingresos. (Coastman Ecuador, 2013)

Además, debido a la contaminación, se genera el desprendimiento de gases tales como el sulfuro de hidrógeno, debido a la acumulación de desechos orgánicos y tóxicos en el sedimento marino, presentes en las descargas de aguas residuales domésticos e industriales que aún lo vienen haciendo al cauce del Estero Salado. Estos contaminantes del tipo aceites y grasas que se lanzan desde viviendas e industrias, y la presencia abundante de cromo, plomo, sulfuros, etc. que son elementos contaminantes altamente peligrosos, producen enfermedades dermatológicas, virales y bacterianas (Páez, Soriano, Torres, & Vásconez, 2014)

Las descargas de aguas residuales que aún se continúan realizando al Estero, ingresan de manera puntual a sus dos ramales; aproximadamente, un 60% corresponde a uso doméstico y un 40% a uso industrial. Los contaminantes que ingresan de manera no puntual, son aquellos que lo hacen por las escorrentías provenientes de aguas lluvias. (Monserrate & Medina, 2011)

Existen desechos arrastrados, lixiviados, y contaminantes provenientes de las superficies no permeables. Sumando toda esta contaminación, ha logrado afectar a lo largo de los años al número de especies,

abundancia y tamaño de organismo, debido a las condiciones toxicas de los sedimentos a las que ha llegado el Estero Salado.

La gran cantidad de desechos sólidos depositados en el Estero y el gran contenido de materia orgánica en él, ha provocado enormes cantidades de sedimentos depositados, ya sea en el fondo o suspendidos. Los estudios han demostrado que el estuario tiene un alto contenido de metales pesados, pesticidas organoclorados, hidrocarburos de petróleo, y varios compuestos tóxicos y contaminantes.

Un claro índice de sedimentos contaminados, es la desaparición de vida marina en su diversa manifestación. Por esta razón, antes de depurar el agua debemos enfocarnos en sus sedimentos y así lograr una recuperación total o parcial del Estero. Todas las investigaciones ya realizadas, tratan de la caracterización del sedimento, mas no de su recuperación o una técnica que se podría utilizar para su remediación.

No obstante, se debe resaltar que a pesar de la gran contaminación que existe en la actualidad, las costumbres de las personas perduran. Aún existe contaminación por parte de ellos y de los aledaños al lugar; por esta razón, los factores pueden variar a lo largo del tratamiento y es aquí que se plantea el problema:

¿Es posible lograr la remoción de metales pesados del sedimento del Estero Salado, aplicando el método “Soil-Washing”?

1.2. Justificación

En la actualidad, uno de los problemas más notables con respecto a los recursos hídricos de Guayaquil, es la contaminación del Estero Salado. No sólo por el gran contenido de compuestos contaminantes, sino también por la pérdida de su ecología y de su belleza natural. Por este motivo, es muy importante investigar diferentes métodos para su recuperación.

Una clara evidencia de la contaminación mencionada, es el contenido de metales pesados en el sedimento marino. La tabla 1.2.1, muestra los parámetros analizados en dos zonas distintas, indicando que existe un alto contenido de Pb, Cr, Cd y Ni; convirtiéndose en uno de los mayores problemas de contaminación.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, para determinar cuál es el proceso más óptimo con el fin de comenzar a remediar y recuperar el Estero Salado, se llega a la deducción de que para lograrlo, se necesita

seleccionar técnicas enfocadas al tratamiento del sedimento depositado en su cauce. (Serrano, 2012)

Tabla 1.2.1 Parámetros de dos zonas distintas en el Estero Salado

Parámetros	Unidad	Zona A	Zona B
pH	U	9,08	9,54
Densidad	g/ml	1,16	1,64
Materia orgánica	%	4,29	2,97
Fosforo	Ppm	60	72
Pb	Ppm	63,47	105,56
Cr	Ppm	37,68	31,87
Cd	Ppm	2,98	6,97
Ni	Ppm	150,73	170,28

Fuente: (M.Sc. Serrano & Ing. Muñoz, 2013)

Elaborado por: M.Sc. Serrano, Raúl

Considerando que existen técnicas de descontaminación clasificadas por su ubicación: in-situ y ex-situ, se selecciona el tratamiento ex-situ. El tratamiento in-situ, para el caso del Estero, tiene la gran desventaja de provocar el levantamiento de los compuestos tóxicos y contaminantes de los sedimentos debido al ascenso y descenso de la marea, dando el paso de los mismos a lo largo del Golfo de Guayaquil. Por esta razón, un método ex-situ es el más adecuado ya que la extracción puede efectuarse de manera rápida, al igual que la eliminación de la contaminación, reduciendo el costo de su aplicación para alcanzar el objetivo en el Estero Salado. (Serrano, 2012)

En este caso, la extracción del sedimento en la que se enfocará la investigación, es en el ramal B del Estero Salado. A lo largo del mismo, se recolectará una cantidad mayor a 1 Kg por cada punto que se llegue a muestrear, y de esta manera poder obtener una cantidad representativa del lugar para poder aplicar su debido tratamiento.

Es importante anotar, que el sedimento marino tiene una contaminación por la presencia de materia orgánica e inorgánica. Por esta razón, previo a un tratamiento biológico, se debe realizar la remoción de los metales pesados. Los sedimentos no son necesarios en el Estero Salado, y al implementar este método se podrá lograr su extracción y deposición en un lugar exterior sin causar daño alguno.

1.3. Hipótesis

Por medio del método "Soil-Washing", empleando dos reactores batch en serie, se estima lograr la remoción del 60% de los metales pesados (Ni, Cr total, Cd y Pb) contenido en el sedimento del Estero Salado.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Evaluar la remoción de metales pesados en el sedimento marino del Estero Salado ubicado en la ciudad de Guayaquil utilizando la técnica "Soil-Washing y técnica de precipitación.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Realizar el muestreo y caracterizar los sedimentos de las estaciones de muestreo del ramal B del Estero Salado.
- Determinar la concentración óptima del ácido a aplicar en el método "Soil-Washing" de acuerdo a la eficiencia de remoción obtenida de metales pesados del sedimento marino.
- Determinar el tiempo óptimo de remoción de los metales pesados para los diferentes ácidos, a nivel laboratorio.
- Analizar el costo del método para la remoción de los metales pesados en los sedimentos del ramal B del Estero Salado.

- Verificar el cumplimiento de los límites permisibles del contenido de metales pesados en los sedimentos según la legislación ambiental canadiense de sedimentos marinos.

1.5. Metodología General

1.5.1. Fase I. Muestreo y Caracterización del sedimento marino

En esta fase se abarca la selección del lugar a muestrear y el estudio de caracterización del sedimento marino del Estero Salado. De acuerdo a la zonificación del estuario dada por Montaña en 1993, se selecciona la zona IV y según su división de tramos y grado de contaminación, se escoge el ramal B. Su muestreo se realiza a lo largo de todo el ramal, con un total de catorce puntos y con un equipo similar al muestreador de sedimentos Beeker. Para el estudio de caracterización, las propiedades físico-químicas del sedimento marino a determinar son: Contenido de los metales pesados Cd, Pb, Ni y Cr, Materia Orgánica, Granulometría y pH.

1.5.2. Fase II. Experimentación y Diseño

En esta fase se detalla el procedimiento a seguir al aplicar el método propuesto, y los análisis requeridos para evaluar los resultados. El tratamiento de los sedimentos contaminados del ramal B - Estero Salado, consistirá en un sistema compuesto de dos técnicas. La primera técnica "Soil-Washing", es aplicada para solubilizar los metales pesados y la segunda "precipitación", para precipitar los metales extraídos y así lograr su remoción.

Para la primera técnica, se analizará el tiempo óptimo de extracción, la eficiencia del extractante, y su relación solución/sedimento. EDTA, ácido oxálico y ácido fosfórico, son los tres extractantes que se analizarán, a diferentes concentraciones. En la segunda técnica, se selecciona para cada extractante, la prueba que tuvo mejores resultados y el agua del lavado de la misma es alcalinizada, precipitando los metales. En esta etapa, se obtienen dos efluentes, un lodo con alto contenido de metales y un agua con un bajo contenido.

1.5.3. Fase III: Evaluación de Resultados

La última fase abarca la determinación de Cd, Cr total, Ni y Pb, representes en el sedimento marino después del tratamiento, y el análisis de las aguas residuales por medio de espectrofotometría. Mediante balance de materia, se cuantificará el contenido de metales en el lodo residual. Finalmente, se determinan los costos y eficiencia, para conocer la opción más viable.

CAPÍTULO 2
MARCO CONCEPTUAL

2.1. Generalidades del Estero Salado y situación ambiental actual

El Estero Salado es uno de los medios naturales con los que se identifica Guayaquil desde su fundación. Un sistema estuarino situado al Occidente del Río Guayas y al Oeste del Golfo de Guayaquil, que penetra hacia el interior de forma paralela al río, llevando las aguas del Golfo por una serie de ramificaciones hasta la ciudad de Guayaquil, donde se extiende unos 30 Km. Es ancho en un tramo inmediato al mar pero conforme penetra la tierra se torna largo y estrecho.

Los canales tienen de 5 a 10 metros de profundidad a través de su extensión, excepto en los brazos pequeños del Estero superior donde llegan a ser menos profundo y casi secos en marea baja (Kuffó, 2013). Geológicamente el Estero Salado está constituido por sedimentos aluviales cuaternarios producto de las inundaciones del río Daule, de tipo arcilloso - limoso sin embargo los suelos predominante son los arenosos (Blga. Mero, 2010).

Varios estudios se han realizado con el propósito de conocer la situación actual del estuario, estas como: (Alcivar & Mosquera, 2011), (Avecillas, 2013), (Blga. Mero, 2010), (Jimenez, 2012), (Kuffó, 2013), etc. Estas investigaciones demuestran que la contaminación de metales

pesados es elevada y se concentra en los sedimentos marinos del estuario. Por esta razón, se han propuesto varios programas para poder recuperarlo, los cuales son: Plan de recuperación del Estero Salado (EMAG, 1978), Plan de Tratamiento de las Aguas Servidas (EMAG, 1978), Plan Integral para la Recuperación del Estero Salado (Municipio de Guayaquil, 2000), Evaluación de contaminación en un ramal del Estero Salado (Puente 5 de Junio – Puerto Marítimo) sobre la base de la demanda bioquímica de oxígeno (Pizarro & Medina, 1991).

El Ministerio del Ambiente del Ecuador (MAE, 2014) reporta que según los análisis de sedimentos del Estero Salado, efectuados por laboratorios certificados, se logró determinar las principales causas de contaminación que afecta a este importante brazo de mar.

- La descarga de aguas servidas que se realizan de manera indirecta a través de los ductos de aguas lluvias, representa la principal causa de contaminación, debido a que aún existen conexiones clandestinas de sistemas sanitarios a estos sistemas de transporte de aguas lluvias.
- Las descargas ilegales de aguas residuales de las industrias, al no contar con sistemas de tratamiento de aguas residuales, el

nivel de contaminación sobrepasa la norma requerida en el libro Texto Unificado Legislación Secundaria, Medio Ambiente (TULSMA).

De acuerdo a lo manifestado en el mismo informe, el sedimento marino del Estero Salado, tiene un alto contenido de Pb, Cr, Cd, y Ni, lo que ha causado la contaminación del lecho, y la desaparición de la vida marina.

Previo a la selección de cualquier tecnología para la remediación de suelos, es indispensable contar con información acerca de sus características fisicoquímicas, contenido y tipo de contaminantes, debido a que estos factores inciden de manera directa sobre la eficiencia de la técnica a aplicar.

2.2. Metales Pesados

Los metales pesados son aquellos metales que poseen una densidad como mínimo cinco veces mayor que la del agua. Son componentes naturales de la corteza de tierra pero el aspecto más importante que los distingue de otros contaminantes tóxicos, es el hecho de no ser biodegradables, provocando la bioacumulación a lo largo de la cadena trófica (Arcos & Castro, 2005).

Se encuentran en forma natural en la corteza terrestre en diferentes concentraciones, y en los sistemas acuáticos, los metales son introducidos como resultado de la acción de procesos naturales y antropogénicos.

El origen natural depende de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos sufridos por los materiales que conforman el mismo. Por otro lado, el origen antropogénico procede de la intervención humana a través de descargas biológicas, industriales, residuos de metalurgia, quema de combustibles, uso de fertilizantes, entre otros. (Jimenez, 2012).

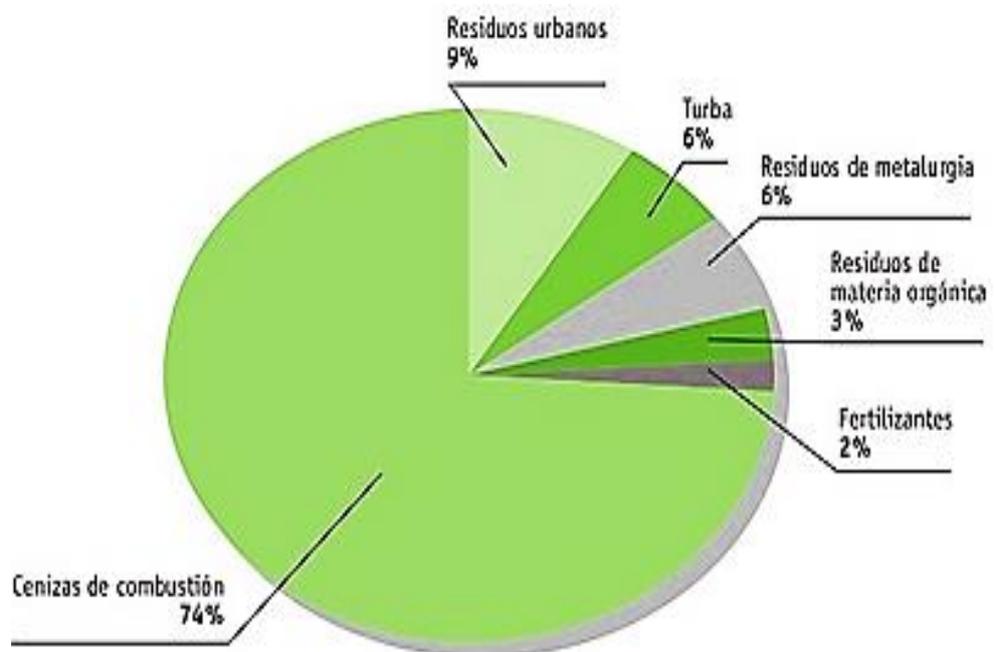


Figura 2.2.1. Principales fuentes de procedencia de metales pesados en suelos.

Fuente: (Ortiz, Sanz, Dorado, & Villar, 2014)

Las aguas residuales de origen doméstico también son portadoras de metales pesados mediante las excretas humanas, restos de alimentos, agua de lavado, entre otras. En general, los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático: vía atmosférica, vía terrestre, y vía directa.

La temperatura influye sobre la solubilidad de los metales y al igual que el contenido de oxígeno disuelto afecta de forma decisiva a la distribución como al estado fisiológico de la biota del sistema acuático del que va a depender la respuesta frente al tóxico (Rosas, 2001). La alta toxicidad de metales como Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, y Zn a bajas salinidades es atribuida normalmente a una acumulación más rápida de estos metales siendo de mayor importancia en los estuarios (Blga. Mero, 2010).

Cada metal tiene su toxicidad y depende de su propia naturaleza, su biodisponibilidad en el ambiente y el estado molecular, debido a que al estar sometido a diferentes condiciones ambientales puede mostrar diversas configuraciones moleculares o químicas, dando distintos grados de bioasimilación o toxicidad. No es fácil entender el comportamiento y distribución de los metales pesados. Su conducta varía de un estuario a otro por las diferentes composiciones químicas

del agua, variabilidad de las concentraciones del material en suspensión, y los complejos procesos hidrodinámicos. Además de que los ciclos de las mareas influyen en la repartición y proceder de estos elementos en dichos medios. (León, 1995)

2.2.1. Cadmio (Cd)

El cadmio se ha convertido en uno de los metales con mayor capacidad tóxica debido a su gran uso en la industria. En la naturaleza se encuentra asociado a zinc, cobre y plomo, siendo uno de los contaminantes de mayor importancia por su persistencia, toxicidad y potencial de bioacumulación (USEPA, 2000).

Es una impureza habitual en las minas de zinc, hasta el punto de que su propio nombre deriva del término latino para la calamina (cadmia, carbonato de zinc). El Cd proviene de efluentes industriales (fundición del cobre, cinc, plomo y níquel) y municipales, así como de la combustión de plásticos, combustibles de automóviles, gomas, humo de tabaco, bunker y aceites lubricantes.

En todos sus compuestos el estado de oxidación de Cadmio es +2, presenta una movilidad ambiental más elevada que la mayoría de los metales pesados, debido a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, lo que lo convierte en un contaminante cosmopolita. La solubilidad en agua aumenta en medios ácidos, mientras que la adsorción a suelos y sedimentos se incrementa al aumentar el pH. Tanto los organismos terrestres como los acuáticos bioacumulan el Cadmio. (Alcivar & Mosquera, 2011)

Los niveles de cadmio (Cd) en la corteza terrestre están entre 0,1-0,5 µg/g, en la atmósfera entre 0,1-5 ng/m³, en los sedimentos marinos aproximadamente 1 µg/g, en el agua marina aproximadamente 0,1 µg/L (Clark, 1992) y en agua de río la concentración de Cd disuelto está entre 1-13,5 ng/L (WHO, 1989).

El Cadmio es un problema medioambiental con repercusiones sobre la salud debido a su persistencia en el medioambiente y su larga vida media biológica (10-40 años) en el cuerpo humano, especialmente en los riñones (Vahter, Berglung, Nermell, & Akesson, 1996).

2.2.2. Cromo total (Cr)

El cromo es un elemento metálico que no tiene olor ni sabor. Se manifiesta en el medio ambiente más comúnmente como el trivalente cromo (III), hexavalente cromo-(VI) y en la forma metálica cromo (0). Las fuentes principales del cromo (VI) en el agua potable son descargas de fábricas de acero y celulosa, y la erosión de depósitos naturales de cromo (III). En muchos lugares, los compuestos de cromo han sido diseminados al medio ambiente mediante filtraciones, pobre almacenaje, o prácticas inadecuadas de disposición. Estos compuestos son muy persistentes en el agua como sedimentos. (EPA, 2010)

Es un elemento distribuido extensamente en la corteza terrestre. A niveles de traza es otro elemento esencial, pero puede actuar también como un potente agente cancerígeno. Sus propiedades cancerígenas están asociadas con el Cr (VI), el estado superior de oxidación del cromo.

La contaminación ambiental con cromo se debe principalmente a causas antropogénicas como resultado de ciertas actividades industriales, entre las que podemos citar, galvanizados

(inhibidores de corrosión), pinturas, tratamiento para la preservación de postes de madera, fungicidas, tintas, curtiembres, cerámicas, preservadores de telas, en la fabricación de explosivos, etc. (Jimenez, 2012) Este tipo de industrias estaban ubicadas hace pocos años atrás, en el sector de Mapasingue y Prosperina.

Las variables de Cromo (III) y Cromo (VI) tienen diferentes bio-disponibilidad y toxicidad en los seres humanos, y por esta razón, para preservar la salud de la población, se requiere de un estricto control de sus contenidos en muestras ambientales. Ambas variables de Cromo (III) y (VI) pueden coexistir en aguas naturales, efluentes y suelos dependiendo del pH del medio y de sus características de oxidación – reducción (Romero, Pellerano, Acevedo, & Vázquez, 2006).

2.2.3. Níquel (Ni)

El níquel es uno de los mayores constituyentes de la tierra, se encuentra en el aire, suelo, agua, alimentos y utensilios domésticos. Es un micronutriente esencial para mantener la

salud en ciertas especies de plantas y animales. Su contaminación al ambiente, está dada por el vínculo del metal en las actividades industriales y, en menor escala, en la minería. Tanto su uso como su concentración en el medio ambiente, ha ido incrementando en los últimos años (Rodríguez Milord, 1991).

La contaminación por níquel a partir de actividades antropogénicas ocurre localmente por emisiones de minas, procesos y operaciones de refinería, quema de combustibles fósiles, niquelado de metales y manufactura de aleaciones, al igual que el Cr, en Guayaquil (Quilodrán, 2002).

Sus efectos tóxicos para humanos y animales de laboratorio producen daño en diversos sistemas como el respiratorio, cardiovascular, gastrointestinal, hematológico, músculo esquelético, hepático, renal, dérmico, ocular, inmunológico, neurológico y sistema reproductivo. (Eisler, 2000)

Muchos compuestos de níquel se disuelven fácilmente en agua y son de color verde. Se encuentra en todos los suelos y es liberado por emisiones volcánicas. También se lo puede encontrar en meteoritos y en el suelo de los océanos. El níquel y

sus compuestos no tienen olor ni sabor característicos. (ATSDR, 2005)

La concentración típica en los suelos agrícolas fluctúa en un rango de 5 a 500 $\mu\text{g/g}$. En tierras no agrícolas, de 4 a 80 $\mu\text{g/g}$; y en suelos cercanos a refinerías, se han encontrado niveles tan altos como 24000 $\mu\text{g/g}$. (Rodríguez Milord, 1991)

2.2.4. Plomo (Pb)

El plomo es una de las sustancias químicas tóxicas más persistente que existe. En la tierra, se tiene que la concentración del plomo en la corteza o en las rocas, va de 5 a 25 mg/Kg (Pain, 1995), y según (Clark, 1992), la producción total es de aproximadamente 43 millones de toneladas por año.

La formas más estable en la que se encuentra el plomo es en su forma divalente Pb^{2+} , pero existen complejos poco solubles formados con carbonatos, sulfuros, sulfatos e hidróxidos. Los compuestos orgánicos (derivados alquílicos del Pb) también

forman complejos con materiales húmicos (Schulz-Baldes, Rehm, & Prause, 1983).

Las fuentes de contaminación antropogénicas principalmente provienen de las áreas urbanas y próximas a las carreteras. Esto quiere decir que la fuente principal de la contaminación al medioambiente, es dado por la combustión de gasolinas de automóviles. Probablemente, también es proveniente de fábricas de baterías que hace unos años se encontraban cerca del área, talleres de reparaciones, estaciones de servicios, entre otros.

Según (Clark, 1992), las actividades humanas liberan mucho más Pb a la atmósfera (449.000 toneladas/año) que las fuentes naturales (19.000 toneladas/año). Una prueba de ello, es que sus concentraciones son mayores en el suelo y en los organismos que se encuentran cercanos a carreteras donde la densidad de tráfico es alta.

En zonas alejadas de la actividad humana, la concentración media de plomo en el suelo es semejante a su concentración natural. En áreas contaminadas, se pueden encontrar en el suelo

concentraciones de hasta 8000 mg/Kg. El suelo es contaminado principalmente por depósito de partículas del aire y por agua contaminada debido a actividades industriales. (Corey, Galvao, & Cassanha, 2015)

El plomo es usado principalmente en soldaduras, aleaciones y baterías de plomo. Los compuestos de plomo orgánicos tetraetilo y tetrametilo de plomo, se utilizan como agentes lubricantes y antidetonantes en la gasolina; sin embargo, en muchos países se lo está dejando de usar con estos fines ya que la mayor amenaza para la salud pública es el plomo que se libera a la atmósfera a través de los gases del tubo de escape (World Health Organization Geneva (WHO), 1989).

Por otro lado, también se tiene que el desgaste de las pinturas de las casas, ha sido en algunos casos una fuente importante de intoxicación. Además, de que en ciertas partes aún se utilizan plaguicidas con contenido de plomo (por ejemplo: arseniato de plomo), que pueden llegar a terminar en los sedimentos marinos. (Corey, Galvao, & Cassanha, 2015)

Una vez depositado en el suelo, el plomo queda en su mayor parte retenido en la capa superficial (2-5 cm de profundidad), especialmente en suelos con un contenido en materia orgánica superior al 5% y un pH mayor a 5. El plomo no se lixivia fácilmente hacia las capas profundas del subsuelo y hacia el agua subterránea excepto en medios muy ácidos. (Blga. Mero, 2010)

El plomo se adsorbe fuertemente en suelos y sedimentos, especialmente a las arcillas, limos y óxidos de Hierro y Manganeso, esta adsorción se debe tanto a interacciones electrostáticas como a la formación de enlaces específicos.

2.3. Técnicas de remediación de suelos contaminados

La remediación de suelos contaminados con materiales tóxicos puede realizarse a través de métodos físico-químicos, térmicos y/o biológicos; sin embargo, la efectividad de un método de remediación para un sitio contaminado con compuestos como metales pesados, depende del conocimiento de sus propiedades físico-químicas y la medida en que éstos puedan migrar del suelo. Por otra parte, el costo y el tiempo de la

remediación de un sitio son también factores a considerar para elegir un método de tratamiento para un contaminante y un sitio en particular (Volke, 2004).

Entre la amplia gama de tecnologías y técnicas que se pueden aplicar para tratar y remediar los suelos contaminados, tenemos a la técnica de extracción, arrastre por vapor, soil washing, bioslurry, landfarming, etc. Pueden ser clasificadas por su ubicación in-situ o ex-situ, o de acuerdo a su objetivo final u operatividad. En esta investigación, una técnica ex situ es la recomendada.

2.4. Remediación del sedimento utilizando la técnica “Soil – Washing”

Debido a que el sedimento del Estero Salado es predominantemente arenoso, una de las técnicas ex situ más adecuada para descontaminarlo es la técnica “Soil Washing”.

“Soil Washing”, es un tratamiento ex-situ que depende de los contaminantes a tratar y de las características del sitio. Se lo puede realizar con agua o una mezcla de agua con aditivos, como: ácidos, bases o agentes tensoactivos (Dermont, Bergeron, Mercier, & Richer-Lafìeche, 2007). Es muy aplicado para la remoción de metales

pesados, contaminantes orgánicos, fenoles, residuos de petróleo, PBCs, HAPs, y pesticidas.

En general, es una técnica basada en un procedimiento mecánico que junto con el uso de líquidos, logra depurar el suelo. Sirve para retirar contaminantes peligrosos, tóxicos o indeseados por medio de su solubilización. Cabe recalcar que los contaminantes tienden a unirse en forma química o física al sedimento, y es de la misma forma que se los puede remover. Generalmente un suelo limoso – arcilloso tiene mayor cantidad de contaminantes que uno arenoso; por lo cual, la eficiencia del método es mayor al aplicarlo en un sedimento arenoso.

Por parte de los disolventes o aditivos a usar en la técnica, se seleccionan sobre la base de su capacidad para solubilizar los contaminantes específicos a tratar, y de acuerdo a sus efectos ambientales y de salud. Las soluciones tensoactivas son eficaces para retirar contaminantes oleosos. Los ácidos débiles y fuertes, o sus soluciones, se aplican para la extracción de metales pesados. Las soluciones básicas, se usan para tratar fenoles y algunos metales.

Es una alternativa con un costo relativamente bajo para separar los contaminantes y reducir al mínimo la cantidad de desechos que

requieren un tratamiento ulterior. Cuanto mayor sea el porcentaje de arena gruesa y grava en el material que deba tratarse (que se puede limpiar y quizá llevar de vuelta al sitio), más eficaz será el lavado del suelo en función del costo.

Las ventajas de esta técnica es que crea un sistema cerrado que normalmente no es afectado por condiciones externas; de esta manera, permite controlar las condiciones como el pH y la temperatura. Ofrece la posibilidad de limpiar una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos de suelos de grano grueso y recuperar el contenido de metales. Es eficaz en función del costo porque puede usarse como tratamiento preliminar, reduciendo considerablemente la cantidad de material que necesitaría tratamiento con otro método. (Urum, Pekdemir, & Gopur, 2003)

Para obtener un resultado óptimo, se necesita que el suelo tenga baja concentración de limo o arcilla. En ciertos casos, es mejor combinar la técnica Soil Washing con otras técnicas de tratamiento. Por otro lado, para mejorar la eficacia del proceso, se puede añadir aditivos químicos al agua del lavado. Sin embargo, la presencia de estos aditivos podría dificultar el tratamiento del agua del lavado usada y la eliminación de residuos del lavado. Hay que tener en cuenta el costo de la

manipulación y el uso de aditivos en función de la mejora que se logrará en la eficacia del proceso de lavado del suelo. (EPA, 1996)

El lavado del suelo se utiliza ampliamente en Europa, pero se ha limitado su uso en los Estados Unidos. Su costo promedio, incluyendo la excavación, es de aproximadamente \$ 170 por tonelada de suelo, dependiendo de las condiciones específicas del sitio y la concentración de residuos. (Khan, Husain, & Hejazi, 2004)

2.5. Referencias de la aplicación de la técnica de “Soil – Washing” en suelos contaminados

Hasta la actualidad no existen antecedentes de proyectos relacionados con procesos de remediación del Estero Salado. Sin embargo, se han encontrado investigaciones acerca de la caracterización del sedimento del estuario, y diversos trabajos en los que se han efectuado la remoción de metales en suelos contaminados de metales pesados y con características similares a las del Estero. A partir de esta información, se determinarán cuales son agentes de remoción más apropiados para la técnica de remoción que se propone.

(Volke, 2004), estudió un suelo con densidad aparente de 1,33 g/cm³, con un contenido de As, Cd, Cr, Ni, Pb y V, Se aplicó la técnica “Soil-

Washing” para lograr la remoción de Pb, utilizando ácido clorhídrico, EDTA, y ácido cítrico a distintas concentraciones y tiempos de residencias.

Las más altas velocidades de remoción de plomo, se obtuvieron durante las primeras 2 h del tratamiento independientemente del tipo y concentración de la solución aplicada. Un incremento en el tiempo, no mejoró significativamente la extracción del metal. De acuerdo al ácido y su concentración, se obtuvieron diferentes eficiencias después de 24 horas. Los resultados obtenidos se los puede observar en la tabla 2.5.1.

Tabla 2.5.1. Eficiencias máximas obtenidas variando el ácido y su concentración.

Solución	Concentración (M)	Eficiencia (%)	Velocidad de remoción (mg/L.h)	pH*	
				Inicial (0 h)	Final (24 h)
Ácido Clorhídrico	0.1	0.0 ± 0.0	0.04 ± 0.00	1.54	7.60
	0.5	1.6 ± 0.3	5.1 ± 0.1	0.91	6.30
	1.0	90.0 ± 3.4	82.2 ± 10.2	0.62	1.42
Ácido EDTA	0.01	22.7 ± 0.4	21.2 ± 0.3	4.48	8.40
	0.05	43.6 ± 2.1	44.2 ± 0.2	4.75	8.22
	0.1	93.6 ± 5.2	80.9 ± 4.9	4.68	5.18
Ácido Cítrico	0.01	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.50	7.92
	0.05	3.0 ± 0.8	20.9 ± 0.8	2.13	5.74
	0.1	41.8 ± 3.6	30.2 ± 2.8	1.91	3.88

Fuente: (Volke, 2004)

En general, la mayor cantidad del metal removido fue al utilizar EDTA 0.1 M, seguido por el HCl 1.0 M y finalmente por el ácido cítrico 0.1M.

En el caso de (Escobar, Almendras, & Wiertz, 2011), se realizó un estudio acerca de la remoción de Ni, Cr, Cd, Mn y Pb, en un suelo contaminado, aplicando la técnica “Soil-Washing”. Para la extracción de estos metales, se utilizó EDTA, citrato de amonio, oxalato y NaDS, a distintas concentraciones y combinaciones. Los resultados obtenidos para cada metal y agente de lavado, se muestran en la tabla 2.5.2.

Tabla 2.5.2. Concentración de metales pesados removidos del sedimento

	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Cd (ppm)	Mn (ppm)	Pb (ppm)
Cantidad Inicial en el sedimento	0.017	0.485	0.01	0.05	0.034
AGENTE DE LAVADO					
EDTA (0.1 M) a pH 4.5	0.013	0.367	0.004	0.015	0.029
EDTA (0.2M) a pH 4.5	0.015	0.350	0.006	0.040	0.031
Citrato de amonio (0.5M) a pH 2.3	0.011	0.177	0.003	0.048	0.011
Citrato de amonio (1.0M) a pH 2.3	0.013	0.385	0.005	0.045	0.014
Oxalato (0.1 M) a pH 4.8	0.014	0.270	0.009	0.047	0.024
Oxalato (0.5 M) a pH 4.8	0.006	0.436	0.008	0.038	0.026
AGENTES COMBINADOS					
Oxalato (0.1M) + EDTA (0.2M) + Citrato de Amonio (1M)	0.015	0.303	0.003	0.018	0.013
Oxalato (0.1M) + Citrato (0.5M) + 1% NaDS	0.014	0.300	0.0085	0.015	0.010
Oxalato (0.5M) + EDTA (1.0M) + Citrato de Amonio (1.0M)	0.011	0.472	0.002	0.042	0.020
Citrato (1.0 M) + EDTA (0.2M)	0.012	0.271	0.005	0.021	0.018
Oxalato (0.5M) + EDTA (0.1M)	0.004	0.350	0.008	0.033	0.029
EDTA (0.1) + Citrato (0.5M)	0.010	0.441	0.003	0.025	0.010
EDTA (0.2M) + Citrato (1.0M) + Oxalato (0.5M) + 1% NaDS	0.015	0.466	0.0085	0.041	0.025

Fuente: (Escobar, Almendras, & Wiertz, 2011)

Los resultados muestran que al utilizar un solo agente en el método, el más recomendable para poder remover más del 60% de todos los metales, es el EDTA (0.2M); ya que logra una remoción de 88.2% de Ni, 72.2% de Cr, 60% de Cd, 80% de Mn, y 91.2% de Pb. Por otro lado, si se utilizan agentes combinados, el más recomendable es la última combinación mostrada en la tabla 2.4.2. Este logra una remoción de 88.2% de Ni, 96.1% de Cr, 85% de Cd, 82% de Mn, y 73.5% de Pb, dando a notar que es más eficiente utilizar una combinación de agentes en comparación a uno solo.

La información que se utilizará de las investigaciones presentadas, se basará en el empleo los ácidos: oxálico, fosfórico y EDTA. En base a los estudios de caracterización ya realizados en el Estero Salado, se encontrarán las condiciones óptimas para lograr la remoción de los metales pesados por medio de la técnica "Soil-Washing", utilizando como agentes de remoción, los ácidos ya mencionados.

De acuerdo a los trabajos previos relacionados a la remoción de metales pesados de los sedimentos marinos, los ácidos son los más apropiados para el caso. A diferencia de estos trabajos, se considera que es adecuado aplicar un tratamiento al efluente obtenido después de aplicar la técnica "Soil-Washing"

2.6. Precipitación de metales

La precipitación es un proceso por el cual se obtiene un sólido a partir de una disolución. Se lo puede realizar por una reacción química, por evaporación del disolvente, por enfriamiento repentino de una disolución caliente, o por cambio de polaridad del disolvente. El sólido que se obtiene de este proceso se denomina precipitado y puede englobar impurezas (Valcárcel & Gómez, 1988).

Esta técnica es aplicada cuando se requiere la separación de un componente de una mezcla de compuestos, ya sea por reactividad o bien por distinta solubilidad en un determinado disolvente, como los fosfatos que a un pH medio-alto, son insolubles. Luego, se utiliza la decantación o la filtración para el aislamiento de los precipitados. Los hidróxidos metálicos suelen ser precipitados coloidales, por lo que ocupan gran volumen y coprecipitan con otros elementos.

Se conoce que el cambio de estado de oxidación de los metales pesados y el pH, pueden incrementar o disminuir el riesgo potencial de su biodisponibilidad. En la figura 2.6.1, podemos observar la solubilidad de los hidróxidos metales con respecto al pH.

Cal hidratada o soda cáustica, son los agentes alcalinizantes más comunes y más usados. El hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ es el más usado por su bajo costo; sin embargo, tiene la desventaja de generar grandes cantidades de lodo en un largo tiempo de reacción. La soda cáustica o hidróxido de sodio $[\text{NaOH}]$ es más costoso pero genera muy poco lodo y reacciona rápidamente.

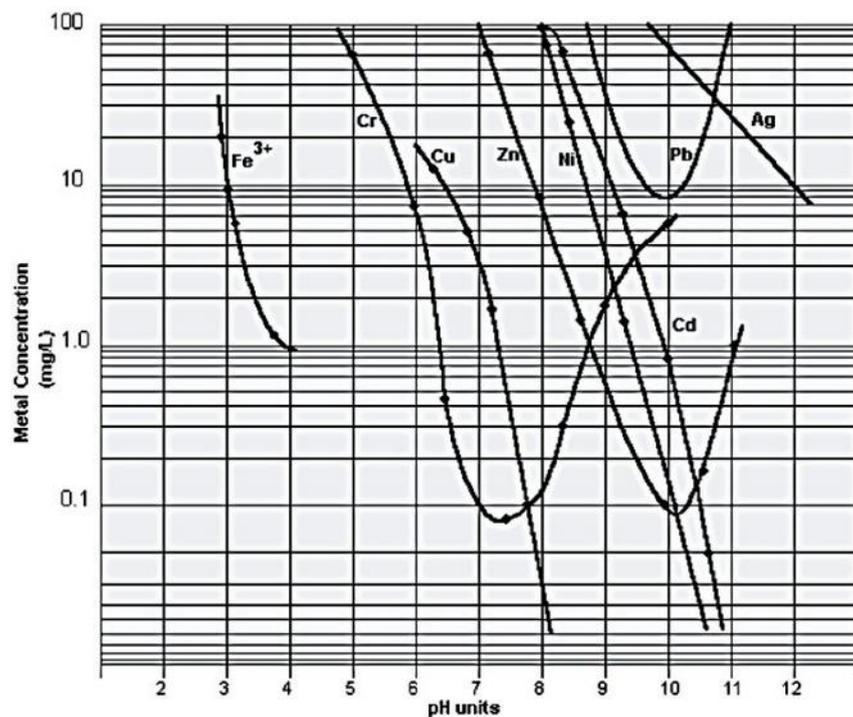


Figura 2.6.1. Solubilidad de hidróxidos metálicos a diferentes valores de pH

Fuente: (Lozano, 2012)

Si se realiza la alcalinización de manera mecánica en un tanque, debe adquirirse un equipo de agitación que desarrolle una potencia entre 40 a 80 W por m^3 del líquido a neutralizar. Se recomienda que la

profundidad del tanque no sea mayor a 3 m y los tiempos de retención deben oscilar entre 5 a 30 min (se recomienda de 30 minutos para la neutralización con cal) (Lozano, 2012).

2.7. Legislación Aplicable

El Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, mediante decreto ejecutivo 3399 publicado en el registro oficial 725 del 16 de diciembre del 2002, se expidió la Legislación Ambiental Secundaria con el objetivo de actualizar la legislación en materia ambiental y permitir ubicar con exactitud la normativa vigente en cada materia.

Un extracto de los criterios de Remediación o Restauración del suelo establecidos en el TULSMA Libro VI Anexo 2, se muestran en la tabla 2.7.1. Tienen el propósito de establecer los niveles máximos de concentración de contaminantes de un suelo en proceso de remediación o restauración.

Tabla 2.7.1. Criterios de Remediación o Restauración (Valores Máximos Permitidos)

Sustancia	Unidades	Uso del suelo			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Parámetros Generales					
Conductividad	mmhos/cm	2	2	4	4
pH		6 a 8	6 a 8	6 a 8	6 a 8
Parámetros Inorgánicos					
Arsénico (inorgánico)	mg/kg	12	15	15	15
Azufre (elemental)	mg/kg	500	-	-	-
Bario	mg/kg	750	500	2000	2000
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg	2	-	-	-
Cadmio	mg/kg	2	5	10	10
Cobalto	mg/kg	40	50	300	300
Cobre	mg/kg	63	63	91	91
Cromo Total	mg/kg	65	65	90	90
Cromo VI	mg/kg	0.4	0.4	1.4	1.4
Cianuro (libre)	mg/kg	0.9	0.9	8.0	8.0
Estaño	mg/kg	5	50	300	300
Flúor (total)	mg/kg	200	400	2000	2000
Mercurio (inorgánico)	mg/kg	0.8	2	10	10
Molibdeno	mg/kg	5	10	40	40
Níquel	mg/kg	50	100	100	100
Plata	mg/kg	20	20	40	40
Plomo	mg/kg	100	100	150	150
Selenio	mg/kg	2	3	10	10
Talio	mg/kg	1	1	1	1
Vanadio	mg/kg	130	130	380	380
Zinc	mg/kg	200	200	380	380

Fuente: (TULSMA, 2002)

Con respecto al Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (Decreto No. 1215), en la tabla 2.7.2 se muestran los parámetros que deben cumplir y sus límites permisibles para poder identificar y remediar los suelos contaminados.

Tabla 2.7.2. Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados

Parámetro	Expresado en	Unidad 1)	Uso agrícola 2)	Uso industrial 3)	Ecosistemas sensibles ⁴⁾
Hidrocarburos totales	TPH	mg/Kg	<2500	<4000	<1000
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	HAPs	mg/Kg	<2	<5	<1
Cadmio	Cd	mg/Kg	<2	<10	<1
Níquel	Ni	mg/Kg	<5	<100	<40
Plomo	Pb	mg/Kg	<100	<500	<80

¹⁾ Expresado en base de sustancia seca (gravimétrico; 105°C, 24 horas)

²⁾ Valores límites permisibles enfocados en la protección de suelos y cultivos

³⁾ Valores límites permisibles para sitios de uso industrial (construcciones, etc.)

⁴⁾ Valores límites permisibles para la protección de ecosistemas sensibles tales como Patrimonio Nacional de Áreas Naturales y otros identificados en el correspondiente Estudio Ambiental.

Fuente: (Reglamento Ambiental 1215, 2001)

Finalmente, en la tabla 2.7.3 se presentan los principales criterios utilizados a nivel mundial, sobre los límites permisibles de

contaminación en los sedimentos con los que comienza a afectar el medio ambiente.

Tabla 2.7.3. Guía efecto de calidad de sedimentos en metales pesados

Guía de calidad de sedimentos	Metales Pesados (mg.Kg ⁻¹)					
	Cadmio	Cromo	Cobre	Plomo	Níquel	Cinc
TEL ¹	0.6	37.3	35.7	35	18	123
ERL	5	80	70	35	30	120
LEL ²	0.6	26	16	31	16	120
MET ³	0.9	55	28	42	35	150
EC-TEL ⁴	0.68	52.3	18.7	30.2	15.9	124
NOAA ERL ⁵	1.2	81	34	46.7	20.9	150
ANZECC ERL ⁵	1.2	81	34	47	21	200
ANZECC ISQG-low ⁵	1.5	80	65	50	21	200
Hong Kong ISQG-low ⁶	1.5	80	65	75	40	200
Hong Kong ISQV-low ⁶	1.5	80	65	75	40	200
Slightly Elevated Stream Sediments ⁷	0.5	16	38	28	—	80

TEL: Nivel de efecto umbral, ERL: Nivel de bajo rango, LEL: Nivel de efecto más bajo, MET: Umbral de mínimo efecto, NOAA: Administración nacional oceánica y atmosférica. Criterio equivalente: ² Niveles guía del Ministerio Ambiental de Ontario (GIMAO), ³ Nivel de efecto medio recomendable en sedimentos, ⁴ Departamento de protección ambiental de Florida y Guía de calidad de sedimentos marinos Canadienses, ⁵ Administración nacional atmosférica y oceánica, y, Consejo para la conservación ambiental de Australia y Nueva Zelanda (CCAANZ), ⁶ Guía de valores efecto recomendables y guía de calidad ambiental interina en Hong Kong, ⁷ Valores referenciales de la guía empleada en la captación de sedimentos en Illinois.

Fuente: (The Japanese Society of Limnology, 2002)

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA GENERAL

3.1. Selección de la zona de muestreo en el Estero Salado

El estuario se encuentra dividido en cuatro zonas acuáticas: Zonas I, II, III, IV según la clasificación de Montaña en 1993 (EMAG, 1978). Las mismas que se extienden desde el oeste en el Océano Pacífico hacia el noroeste de la ciudad de Guayaquil, siendo estas:

- **ZONA I:** Aquella zona que se inicia en el canal del Morro frente a Posorja.
- **ZONA II:** La zona que se extiende desde la línea que une la isla Puna y la camaronera Taipax en la península de Santa Elena y la línea entre el extremo Suroeste de la isla Escalante hasta la mitad de la isla Palo Santo.
- **ZONA III:** Desde la línea del Suroeste de la isla Escalante y la Isla Palo Santo hasta el estero San Francisco y la zona de cuarentena.
- **ZONA IV:** Corresponde al estero que bordea a la ciudad de Guayaquil desde la zona de cuarentena del Puerto Marítimo hasta las ciudadelas Miraflores y Urdenor.

Esta última zona fue dividida en tramos, según informes técnicos de la consultora Parsons Company del M.I Municipalidad de Guayaquil, basados en las características ambientales, asentamientos urbanos y actividades industriales localizadas en los márgenes de dichos esteros, encontrándose siete tramos denominados A, B, C, D, E, F, G localizados al este de la ciudad de Guayaquil de los cuales el tramo B es considerado como el más contaminado de todos (Lahmeyer – Cimentaciones, 2000).

Por lo antes reportado, el ramal B del Estero Salado es el seleccionado para realizar esta investigación acerca de la remoción de los metales pesados, enfocando el estudio en la zona más contaminada.

3.1.1. Ubicación de las estaciones y muestreo del sedimento de Estero Salado

El ramal B fue dividido en 14 puntos con una distancia de 250 a 300 metros entre ellos. Las muestras de sedimento se acopiaron desde estos catorce puntos en las siguientes coordenadas UTM:

Tabla 3.1.1. Estaciones de muestreo en el ramal B – Estero Salado.

ID DE PUNTO DE MUESTREO	COORDENADAS UTM*	
	(Zona: 17, Hemisferio: Sur)	
	Oeste (X)	Sur (Y)
ES P01	619287	9761265
ES P02	619554	9761318
ES P03	619779	9761226
ES P04	619978	9761004
ES P05	620224	9760911
ES P06	620422	9760774
ES P07	620450	9760617
ES P08	620535	9760453
ES P09	620663	9760313
ES P10	620685	9760037
ES P11	620925	9759778
ES P12	621152	9759592
ES P13	621285	9759340
ES P14	621563	9759257

*UTM: Universal Transverse Mercator

Todos los muestreos se realizaron en el mes de enero del año 2015. Los primeros cuatro puntos, se los clasificaron como la zona no navegable, y los diez restantes como pertenecientes a la zona navegable. La ubicación de los puntos, se los puede observar en la figura 3.1.1, iniciando desde el ES P01, que aparece como una estrella de color rojo, hasta el último punto ES P14 señalado con una estrella color azul.

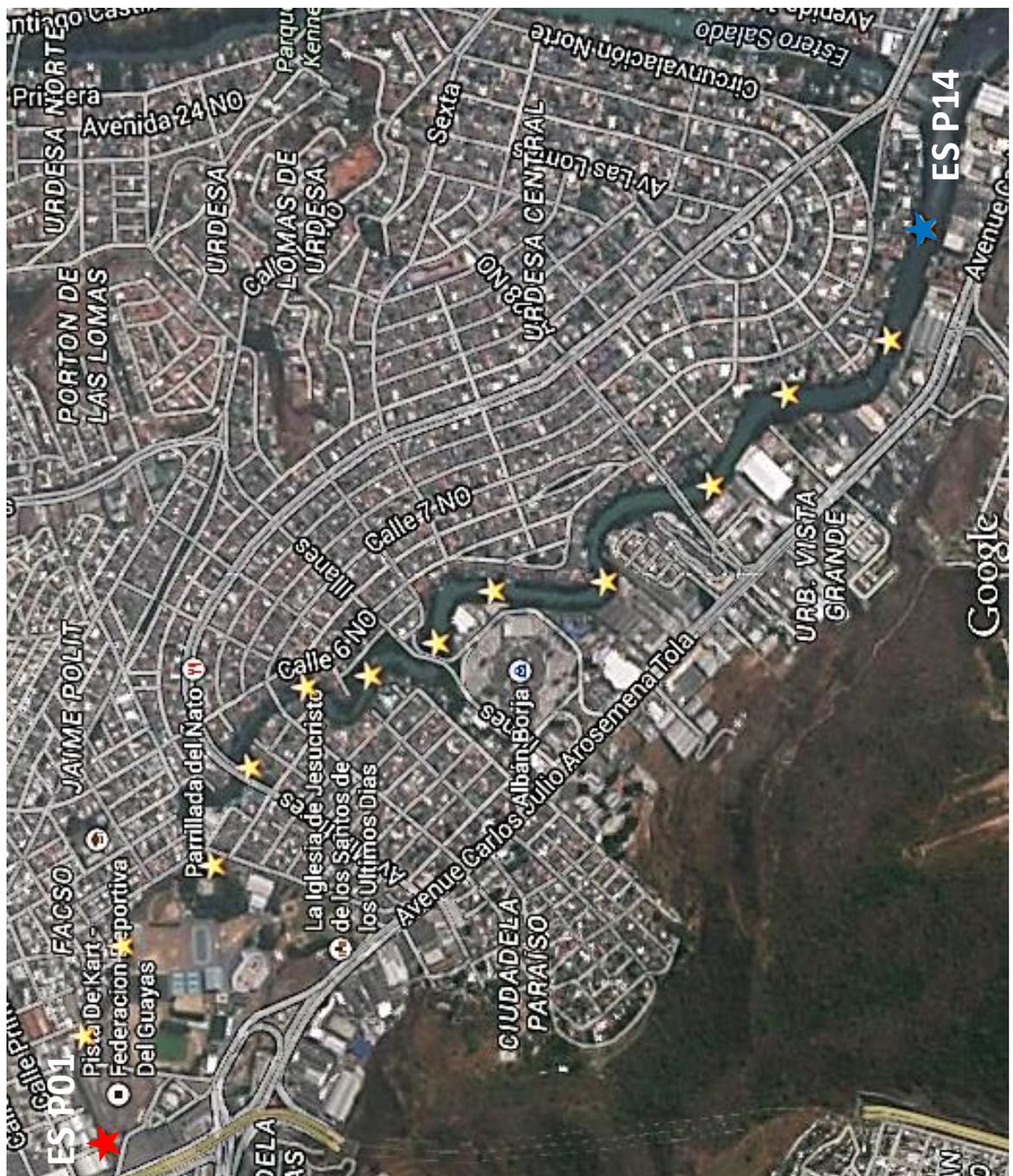


Figura 3.1.1. Estaciones de muestreo del ramal B del Estero Salado

3.1.2. Recolección, conservación y procesamiento de las muestras

Las estaciones de muestreo fueron localizadas por medio del Sistema de Posicionamiento Global (GPS) y fueron realizadas a través del uso del muestreador de sedimentos Beeker. Los sedimentos fueron tomados a una profundidad de 50 a 60 cm de la superficie sedimentaria. La importancia del análisis de sedimentos a una profundidad considerable, se debe a que los contaminantes se encuentran en mayor concentración en capas más profundas en comparación con la concentración de estos en la capa superficial.

Las muestras tomadas en cada punto fueron replicadas y almacenadas en bolsas de plástico con auto cierre. Se las identificó de acuerdo al ID definido en la tabla 3.1.1, y se las transportaron y conservaron en contenedores a una temperatura de 4°C, inmediatamente después del muestreo. Posteriormente, se tomó y mezcló 1Kg de muestra de cada punto con el fin de obtener una muestra homogénea y representativa de todo el ramal B. A esta nueva muestra se la identifica como “ramal B”

3.2. Caracterización del Sedimento del Estero Salado

Previo a la aplicación de cualquier técnica, se hace imprescindible un buen conocimiento de las características físico químicas del sedimento a tratar, verificando si cumple o no con la legislación aplicable. Es importante realizar la caracterización del sedimento para definir las condiciones iniciales con las que ingresa al tratamiento, determinando al final la eficacia del mismo. Para esta investigación, las propiedades a considerar son: pH, contenido de material orgánico, granulometría y contenido de metales pesados.

3.2.1. Determinación del potencial de Hidrógeno (pH) en los sedimentos

El pH del sedimento aporta una información de suma importancia en diversos ámbitos. Es un parámetro que puede determinar la calidad ambiental de los sedimentos, y debe encontrarse en un rango de 6 a 8 para ser considerado aceptable (TULSMA, 2002). Un pH fuera del rango establecido significaría que el desarrollo de la vida acuática se está dificultando.

La lectura de pH se refiere a la concentración de iones hidrógeno activos (H^+) que se da en la interfase líquida del sedimento, por la interacción de los componentes sólidos y líquidos (Fernández, et al., 2006). Su determinación se la realiza por el método potenciométrico, el cual consiste de un electrodo de vidrio en un contenido de humedad específico o relación de sedimento-agua (Bates, 1983).

Equipos y Materiales

- pH metro (pH110 \pm 0,01)
- Balanza analítica (SAR CP324S \pm 0,0001g)
- Agitador magnético (CIMAREC)
- Vaso de precipitación (25 ml)
- Soluciones buffer (pH 4, 7 y 10)

Procedimiento

Pesar 1 g de sedimento, y colocarlo en un vaso de precipitación de 25 ml con 10 ml de agua destilada. Agitar y dejar reposar 10 minutos. Antes de realizar la lectura de pH, se debe calibrar el pH metro de acuerdo a lo establecido en su manual. Pasados los 10 minutos, medir el pH con el potenciómetro. Después de varios

minutos, repetir la medición hasta que los valores no difieran en más de 0,2 unidades de pH entre ellos y reportar el valor final.



Figura 3.2.1. Determinación de pH del sedimento.

3.2.2. Determinación del Contenido de Humedad

El contenido de agua del sedimento se define como la relación, expresada en porcentaje, entre la masa de agua que se encuentra retenida en las partículas del sedimento, y la masa de las partículas sólidas del mismo. Para lograr su determinación, se utilizan los equipos y materiales mencionados a continuación, según el procedimiento descrito.

Equipos y Materiales

- Horno o Estufa (Oakton StableTemp oven $\pm 5^{\circ}\text{C}$)

- Balanza analítica (SAR CP324S $\pm 0,0001\text{g}$)
- Desecador (Boekel Scientific 1342)
- Crisoles
- Pinzas para crisol

Procedimiento

La determinación del porcentaje en peso del contenido de humedad requiere como primer paso, tomar el peso seco y vacío del crisol, y registrarlo como m_0 . Luego, en el mismo crisol, se coloca más de 50g del sedimento a analizar y registrar este peso como m_1 . Por último, el crisol con la muestra húmeda, se coloca en calentamiento continuo durante 24 horas a una temperatura constante de $105\pm 5^\circ\text{C}$, o hasta que su peso sea constante.

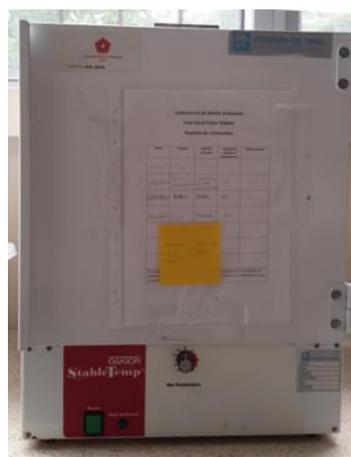


Figura 3.2.2 Secado de las muestras

Luego, con la ayuda de las pinzas para crisol, retirar el crisol y colocarlo en el desecador. Después de una hora, cuando se encuentre a temperatura ambiente, tomar su peso y anotarlo como m_2 .



Figura 3.2.3 Muestras en el Desecador

El porcentaje de humedad se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$\%H = \frac{m_1 - (m_2 - m_0)}{m_1} \times 100$$

Donde %H representa el contenido de humedad (porcentaje), m_0 representa el peso seco del crisol, m_1 representa el peso de la muestra húmeda, y m_2 representa el peso seco de la muestra.

3.2.3. Determinación del Contenido de Materia Orgánica mediante pérdida por ignición (AASSTHO T267)

La determinación de porcentaje en peso de materia orgánica se realiza a través del método de pérdida de masa por ignición. El método es frecuentemente utilizado para determinar la oxidación cuantitativa de materia orgánica y proporcionar una estimación válida del contenido orgánico del sedimento. En la reacción de interés, la materia orgánica es oxidada a 550°C, emitiendo CO₂ y ceniza. La pérdida de peso durante la reacción es fácilmente calculada, pesando la muestra antes y después de ser calcinada.

Equipos y Materiales

- Mufla (Moldatherm 1100°C ± 2°C)
- Balanza analítica (SAR CP324S ± 0,0001g)
- Desecador (Boekel Scientific 1342)

Procedimiento

Después de determinar el contenido de humedad, el crisol con la muestra seca se coloca en la mufla y se la combustiona a una temperatura de 550±10°C durante ocho horas.



Figura 3.2.4. Muestras en la Mufla

Una vez realizada la combustión, retirar el crisol y colocarlo en el desecador. Cuando este llegue a temperatura ambiente, tomar el peso y registrarlo como m_3 .

El porcentaje de materia orgánica se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$\%MO = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_0} \times 100$$

Donde %MO representa el contenido de materia orgánica (porcentaje), m_2 representa el peso seco de la muestra antes de la combustión, y m_3 el peso seco de la muestra después de la combustión.

3.2.4. Determinación del Contenido de Cenizas

Como se mencionó en el punto 3.2.3, el contenido de ceniza es uno de los productos obtenidos después de que la muestra de sedimento ha sido combustionada a 550°C.

Para determinar este parámetro, se realiza el siguiente cálculo, a partir de los datos obtenidos en la determinación de materia orgánica y contenido de humedad.

$$\%Ceniza = \frac{m_3 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100$$

3.2.5. Análisis Granulométrico por Tamizado

El análisis granulométrico es una de las principales características físicas, utilizado para obtener la distribución del tamaño de partículas en una masa de suelo con la finalidad de poder clasificarlo. En términos generales, esta se refiere a la determinación de la cantidad en por ciento de los diversos tamaños de las partículas que constituyen el sedimento.

En este estudio, se siguió la norma europea UNE 77314:2001: “Calidad del suelo. Determinación de la distribución granulométrica de la materia mineral de los suelos”, la cual es equivalente a la Norma ISO 11277:1998; específicamente el procedimiento de tamizado en seco.

Se considera que las arcillas y limos son aquellas partículas con un diámetro esférico menor a 0,063 mm, el material arenoso es aquel que posee un valor superior a éste, y gravas son aquellas partículas con un diámetro mayor a 2,0 mm. La granulometría depende de las características hidrológicas de una cuenca y esta a su vez de otros factores tales como la litología, la escorrentía, las precipitaciones, flujo y reflujos, etc.

Equipos y Materiales

- Sistema mecánico de tamización
- Juego de tamices (ASTM)
- Horno o Estufa (Oakton StableTemp oven $\pm 5^{\circ}\text{C}$)
- Balanza (Ohaus Explorer $\pm 0,1\text{g}$)
- Mortero
- Triturador de caucho

Procedimiento

El sistema de tamizado empleado está dado por un tamizador mecánico y por el juego de tamices A.S.T.M. N°10, 18, 25, 35 y 200. Una vez seca la muestra, se la tritura en el mortero con triturador de caucho para disgregar las partículas aglomeradas, sin reducir el tamaño de los granos individuales. Luego, esta se la coloca dentro del juego de tamices y se la agita durante 10 minutos como lo indica la norma, posteriormente se registra la cantidad de sedimento retenida en cada tamiz con el fin de calcular los porcentajes de masa contenido en cada uno de ellos.



Figura 3.2.5. Tamización en seco del sedimento

3.2.6. Determinación del contenido de Metales Pesados

El método SM 3111B “Absorción Atómica” consiste en la identificación de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se halla a través de la atomización de la muestra. La técnica de atomización usada con mayor frecuencia es la de absorción atómica con flama o llama. El proceso consiste en la nebulización de la muestra, luego se disemina en forma de aerosol, y se dirige un rayo luminoso a través de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno a un monocromador; finalmente, un detector mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama.

Cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción y en función de esta característica la espectrometría de absorción atómica emplea como fuente luminosa lámparas que contienen el metal en cuestión. La cantidad de energía absorbida a una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. En este caso, el método usado es el

de llama, ya que los sedimentos suelen adsorber altos contenidos de metales pesados.

Equipos y Materiales

- Espectrómetro de absorción atómica (iCE 3000 - Thermo Scientific) y sistemas complementarios.
- Fuentes de gas: Aire, Acetileno, Óxido Nitroso.
- Horno microondas (Milestone Modelo Start D)
- Patrones de concentraciones conocidas para los metales Cd, Cr, Ni, y Pb.
- Mezcla oxidante (Relación 4 HNO₃ : H₂O₂)

Procedimiento

Digestión previa de la muestra

Con el objeto de evitar o reducir la interferencia de la materia orgánica en la muestra, esta debe ser sometida previamente a un proceso de digestión, a través de este procedimiento el metal adherido al sedimento puede ser fácilmente detectado por el espectrofotómetro. Se mezcló más de 0.2 g de la muestra de sedimento con HNO₃ y H₂O₂ en una relación 4:1, y se calentó a

una temperatura máxima de 120°C en el digestor de microondas Milestone durante 40 minutos. Finalmente se filtra la mezcla y se ajusta el volumen a 25 ml.

Lectura en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Este equipo sirve para realizar un análisis cuantitativo de precisión de un determinado metal. El método emplear es el de llama, y su fuente de alimentación se determina según el metal a analizar (mezcla aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno). La velocidad de flujo de gas se controla en todo momento para obtener la máxima sensibilidad. Cada metal a ser medido tiene una longitud de onda de absorción diferente y por esta razón, cada uno posee su propia lámpara de cátodo hueco la cual debe ser instalada y alineada en el momento en el que se lleven a cabo las lecturas del metal. La longitud de onda es un factor que debe ser optimizado según la ganancia de energía.

Previo a la medición de Cr, Cd, Ni, y Pb se ingresa la curva de calibración (4 puntos de concentración) y posteriormente la

muestra es nebulizada y atomizada con llama, seguido con la lectura de las muestras a analizar.



Figura 3.2.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica

3.3. Metodología General de la Implementación del Tratamiento en el sedimento del ramal B del Estero Salado

3.3.1. Implementación de la técnica “Soil-Washing”

Soil Washing o lavado de suelos, es una de las tecnologías más utilizadas en el saneamiento de suelos. El método se basa en el lavado de los contaminantes, ya sea con agua y/o disolventes orgánicos o inorgánicos, en un tanque o columna. La técnica es muy útil para una amplia gama de contaminantes: metales

pesados, cianuros metálicos, hidrocarburos aromáticos, PCBs, entre otros (Castells, 2012). En este caso, para el tratamiento de los sedimentos del ramal B del Estero Salado, los contaminantes a estudiar son los metales pesados (Cd, Cr total, Ni y Pb). Debido a que se conoce que la extracción ácida ofrece buenos resultados en el caso de los metales pesados, se han escogido tres ácidos como extractantes para el estudio.

El tratamiento consiste en el estudio de la eficiencia de remoción de cada metal, de acuerdo al tiempo, tipo de extractante y su concentración.

Equipos y Materiales

- Agitador magnético (CIMAREC).
- Balanza (Ohaus Explorer $\pm 0,1g$).
- Vaso de precipitación (600ml).
- Pipeta ($10 \pm 0,06ml$).
- Probeta ($250 \pm 2ml$).
- Matraz volumétrico ($200 \pm 0,15ml$).
- Vidrio de reloj.

Procedimiento

Preparación de los vasos para el tratamiento ácido

Previo a la aplicación del tratamiento, los vasos de precipitación utilizados en este estudio fueron pre-lavados con una solución de HNO_3 al 14% y enjuagados con agua destilada. Luego se los escurrieron y secaron en una estufa a una temperatura regulada durante 30 minutos (Olusegun & Oluwafemi, 2012).

Tratamiento "Soil Washing" para cada solución ácida

Los experimentos para cada solución ácida son realizados de acuerdo a dos variables: la concentración de la solución ácida y el tiempo de remoción. La concentración de cada solución es definida de acuerdo a los moles necesarios para reaccionar con el total de metales pesados en estudio, determinando así la concentración que equivale a la relación metal:ácido de 1:1. Esta relación o concentración del ácido, es variada de 1:2 y de 1:4 para cada tiempo de remoción establecido. En este caso, los tiempos de remoción a estudiar serán de 1, 4 y 6 horas. Finalmente, lo que se obtiene para cada solución son 9 resultados distintos.

En cada experimento de lavado, se coloca 200g de la muestra homogénea del ramal B y 200 ml de la solución ácida, en un vaso de precipitación de 600ml. Seguido, el vaso es cubierto para simular un reactor batch y el sedimento es lavado (puesto en agitación a 300 rpm) por el tiempo previamente establecido. Después de este tiempo, se lo deja sedimentar durante 4 horas, para luego remover el sobrenadante por succión. El sedimento se enjuaga durante 1 hora con 200ml de agua potable para retirar el exceso de ácido y nuevamente se lo deja sedimentar para retirar el sobrenadante. Este lavado, también es de ayuda para neutralizar el pH del sedimento, si es necesario.



Figura 3.3.1. Aplicación de la técnica Soil Washing en el sedimento.

El sedimento tratado es analizado nuevamente para determinar su contenido de Cd, Cr total, Ni y Pb. Con los resultados

obtenidos se procede a calcular la eficiencia del método de acuerdo al porcentaje de remoción. Adicionalmente, se verifica si el sedimento tratado cumple con las normas mencionadas en la tabla 2.6.3.; y finalmente se identifica el uso que se le puede dar al sedimento de acuerdo a las tablas 2.6.1 y 2.6.2.

3.3.2. Cálculo de los metales pesados removidos del sedimento

Una vez tratado el sedimento, se determina su nuevo contenido de Cd, Cr total, Ni y Pb, según el procedimiento detallado en el punto 3.2.6. La cantidad de metal removido, se lo presentará como una medida de porcentaje y será calculado con la siguiente ecuación:

$$\% (\text{metal pesado}) = \frac{m_{(\text{metal final})} - m_{(\text{metal inicial})}}{m_{(\text{metal inicial})}} \times 100$$

Donde % (metal pesado) es el porcentaje del metal removido, ya sea Cd, Cr, Ni o Pb; $m_{(\text{metal inicial})}$ es el contenido del metal pesado del sedimento sin tratar y $m_{(\text{metal final})}$ es el contenido del metal pesado del sedimento tratado.

3.3.3. Precipitación de los metales removidos

Una vez aplicada la técnica Soil Washing, se procede a seleccionar la prueba que tuvo mejores resultados de acuerdo a las variables analizadas. La técnica de precipitación es realizada mediante alcalinización con cal hidratada. Una gran ventaja de utilizar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es su bajo costo; sin embargo, el inconveniente es que es un proceso lento.

Equipos y Materiales

- Agitador magnético (CIMAREC).
- Balanza analítica (SAR CP324S \pm 0,0001g).
- Vaso de precipitación (150 ml)
- Vidrio de reloj
- Barra magnética

Procedimiento

Análisis de la solución ácida conteniendo metales pesados

Antes de alcalinizar la solución, se debe conocer su pH, dureza y contenido de metales pesados (Cd, Cr total, Ni y Pb). De esta

manera, se puede conocer aproximadamente la cantidad de cal hidratada necesaria para precipitar todos los metales y ablandar la solución si es necesario.

Precipitación de los metales pesados

La solución ácida seleccionada pasa a un vaso de precipitación de 150ml, en el cual se comienza a agregar la cantidad de cal hidratada previamente calculada. Seguido, el vaso es puesto a agitación rápida por un minuto y luego a una agitación lenta por 30 minutos. Una vez terminado, se deja reposar el precipitado y el sobrenadante es retirado. A continuación, se comprueba si el pH del efluente tratado se encuentra en el rango de 6,5 a 9; si el pH es menor, se agrega cal hasta que este se encuentre dentro del rango. Finalmente, el efluente es filtrado y caracterizado para conocer su nuevo pH, dureza y nuevo contenido de Cd, Cr total, Ni y Pb. Con los resultados, se verifican las concentraciones de los contaminantes en el Libro VI Anexo 1 del TULSMA, por el cumplimiento de los límites permisibles de las descargas líquidas a un cuerpo receptor (alcantarillado). Los lodos con alto contenido de metales, se los desecha como material tóxico.

3.3.4. Cálculo de los metales pesados precipitados

Después de precipitar los metales pesados del ácido gastado, se determina el contenido de Cd, Cr total, Ni y Pb, de los líquidos tratados. La cantidad de metal removido, se lo representará como una medida de porcentaje, al igual que en el punto 3.3.2, y será calculado con la siguiente ecuación:

$$\% (\text{Metal pesado}) = \frac{M_{(\text{metal final})} - M_{(\text{metal inicial})}}{M_{(\text{metal inicial})}} \times 100$$

Donde %(Metal pesado) es el porcentaje del metal removido del ácido gastado, ya sea Cd, Cr, Ni o Pb; $M_{(\text{metal inicial})}$ es el contenido del metal pesado del ácido gastado y $M_{(\text{metal final})}$ es el contenido del metal del líquido tratado.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización del Sedimento del Estero Salado – Ramal B

Este estudio se ha llevado a cabo con el objeto de conocer el estado en el que se encuentra el ramal B del Estero Salado. Por esta razón, en esta sección se discute los resultados obtenidos como producto de la caracterización realizada en los sedimentos marinos.

Entre los análisis realizados para la caracterización de los sedimentos se encuentran: pH, contenido de materia orgánica, granulometría y contenido de metales pesados (Cd, Cr total, Ni y Pb).

Los resultados del contenido de metales pesados fueron comparados con valores límites referenciales (VLR) establecidos en directrices internacionales, que se mencionaron en la tabla 2.6.3.

Las directrices internacionales de sedimentos marinos han sido consideradas en esta investigación, debido a que el Ecuador no posee normas ambientales específicas para sedimentos; sin embargo, para el pH de los sedimentos, se usa como referencia el Libro VI Anexo 2 del TULSMA, que se refiere a los parámetros de calidad de suelo.

4.1.1. Determinación del potencial de Hidrógeno (pH) en los sedimentos

De acuerdo a lo mencionado en el punto 3.1.2, se obtuvo una muestra representativa del ramal B a partir de la homogenización de todos los puntos muestreados. A la muestra se le determinó el potencial de hidrógeno, dando como resultado el valor de 8,86. Con respecto al TULSMA, el pH se encuentra fuera del rango aceptable, y es clasificado como un suelo fuertemente alcalino. Estos tipos de suelo presentan los mayores problemas de productividad debido al exceso de sodio y potasio.

4.1.2. Contenido de Humedad

Previo a la determinación del contenido de materia orgánica, se determinó el contenido de humedad a cada estación de muestreo y a la muestra homogénea identificada como "ramal B" (muestra obtenida en el punto 3.1.3). Los resultados obtenidos por estación de muestreo, se los puede apreciar en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1. Ramal B: Contenido de humedad por estación de muestreo

ID MUESTRA	m ₀ [*] (g)	m ₁ ^{**} (g)	m ₂ ^{***} (g)	%H
ES P01	37,6325	53,1749	72,0090	35,35
ES P02	41,8694	51,0696	78,0701	29,11
ES P03	40,0019	52,8805	74,3648	35,02
ES P04	34,1528	50,4419	61,0987	46,58
ES P05	31,6065	52,3194	63,3382	39,35
ES P06	36,8538	50,1054	67,4593	38,92
ES P07	39,8012	52,436	70,9086	40,68
ES P08	36,2180	50,1863	64,4704	43,70
ES P09	39,7783	53,3300	61,3572	59,54
ES P10	41,0141	50,4466	75,3876	31,86
ES P11	36,1588	52,0402	63,3936	47,67
ES P12	35,9173	50,3983	66,5763	39,17
ES P13	34,7282	50,3969	63,0556	43,79
ES P14	40,5227	52,3199	57,2607	68,01
PROMEDIO				42,77

*Peso de crisol seco (sin humedad) y vacío

**Peso de la muestra húmeda

*** Peso de crisol con muestra seca (105°C)

El valor promedio del contenido de humedad de las estaciones de muestreo es de 42,77%, donde el punto ES P14 tiene el valor más alto, y el punto ES P02 el más bajo.

Debido a que la homogenización es la representación de un valor promedio de todos los puntos muestreados en el ramal, se comprueba si este promedio es igual o aproximado al obtenido

de la muestra identificada “ramal B”; valores que se comparan en la tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2. Cuadro comparativo del contenido de humedad

Descripción	%H
Promedio	42,77
Ramal B	43,54

Ya que ambos valores son muy cercanos entre ellos, se puede indicar que la homogenización se realizó correctamente.

4.1.3. Determinación del Contenido de Materia Orgánica mediante pérdida por ignición (AASSTHO T267)

La materia orgánica del sedimento es el producto de la descomposición química de las excreciones de animales y microorganismos, de residuos de plantas o de la degradación de cualquiera de ellos tras su muerte. Una fuente importante, es dada por los desechos domésticos.

Al igual que el contenido de humedad, la determinación del contenido de materia orgánica se lo realizó para cada estación de muestreo y a la muestra denominada “ramal B”. los resultados obtenidos se los presenta en la tabla 4.1.3.

Tabla 4.1.3. Ramal B: Contenido de materia orgánica por estación de muestreo

ID MUESTRA	m ₀ [*] (g)	m ₂ ^{**} (g)	m ₃ ^{***} (g)	%MO
ES P01	37,6325	72,0090	69,7926	6,45
ES P02	41,8694	78,0701	76,1894	5,20
ES P03	40,0019	74,3648	72,1941	6,32
ES P04	34,1528	61,0987	58,1207	11,05
ES P05	31,6065	63,3382	61,2074	6,72
ES P06	36,8538	67,4593	65,3417	6,92
ES P07	39,8012	70,9086	68,7285	7,01
ES P08	36,2180	64,4704	62,8456	5,75
ES P09	39,7783	61,3572	58,4379	13,53
ES P10	41,0141	75,3876	74,5139	2,54
ES P11	36,1588	63,3936	60,8780	9,24
ES P12	35,9173	66,5763	64,944	5,32
ES P13	34,7282	63,0556	61,7688	4,54
ES P14	40,5227	57,2607	52,9745	25,61
PROMEDIO				8,30

*Peso de crisol seco (sin humedad) y vacío

**Peso de crisol con muestra seca (105°C)

***Peso de crisol con muestra después de ignición (550°C)

El valor promedio del contenido de materia orgánica de las estaciones de muestreo es de 8,30%, donde los puntos ES P14, ES P09 y ES P04, son los que proporcionaron mayor aporte.

El contenido orgánico determinado para la muestra “ramal B” y el promedio obtenido de todas las estaciones de muestreo, son nuevamente comparadas y se verifica que la homogenización se realizó correctamente debido a que los valores son cercanos entre ellos. En la tabla 4.1.4, se observa esta comparación.

Tabla 4.1.4. Cuadro comparativo del contenido orgánico

Descripción	%MO
Promedio	8,30
Ramal B	8,54

4.1.4. Contenido de Ceniza

Con los valores obtenidos en la determinación del contenido de humedad y materia orgánica, se define el contenido de ceniza para cada estación de muestreo y para la muestra “ramal B”. Los resultados obtenidos se los presenta en la tabla 4.1.5.

Tabla 4.1.5. Ramal B: Contenido de ceniza por estación de muestreo

ID MUESTRA	m ₀ [*] (g)	m ₂ ^{**} (g)	m ₃ ^{***} (g)	%Ceniza
ES P01	37,6325	72,0090	69,7926	93,55
ES P02	41,8694	78,0701	76,1894	94,80
ES P03	40,0019	74,3648	72,1941	93,68
ES P04	34,1528	61,0987	58,1207	88,95
ES P05	31,6065	63,3382	61,2074	93,28
ES P06	36,8538	67,4593	65,3417	93,08
ES P07	39,8012	70,9086	68,7285	92,99
ES P08	36,2180	64,4704	62,8456	94,25
ES P09	39,7783	61,3572	58,4379	86,47
ES P10	41,0141	75,3876	74,5139	97,46
ES P11	36,1588	63,3936	60,8780	90,76
ES P12	35,9173	66,5763	64,944	94,68
ES P13	34,7282	63,0556	61,7688	95,46
ES P14	40,5227	57,2607	52,9745	74,39
PROMEDIO				91,70

*Peso de crisol seco (sin humedad) y vacío

**Peso de crisol con muestra seca (105°C)

***Peso de crisol con muestra después de ignición (550°C)

El valor promedio del contenido de ceniza de las estaciones de muestreo es de 91,70%, y este valor al compararlo con el obtenido de la muestra “ramal B”, indica que son cercanos entre sí. En la tabla 4.1.6, se observan los valores comparados.

Tabla 4.1.6. Cuadro comparativo del contenido de ceniza

Descripción	%Ceniza
Promedio	91,70
Ramal B	91,46

4.1.5. Análisis Granulométrico del Sedimento

Es importante conocer la granulometría del sedimento a tratar debido a que un factor predominante para aplicar la técnica Soil Washing, es corroborar que el sedimento sea mayoritariamente arena y que posea un bajo contenido de limo y arcilla, para lograr que el tratamiento llegue a alcanzar una alta eficiencia de remoción. Los resultados son mostrados en la tabla 4.1.7.

Tabla 4.1.7. Granulometría del ramal B

Tamaño de partícula	%Granulométrico	Clasificación
> 2 mm	7,38%	Grava
63 μ m - 2mm	75,43%	Arena
<63 μ m	17,19%	Limo y arcilla

Al realizar el análisis se obtuvo que más del 75% del sedimento es arena y en un 17% corresponde a limo y arcilla, el resto es grava. Esto muestra que el sedimento, por parte de su granulometría, está apto para ser sometido al tratamiento de lavado.

Cabe recalcar que el análisis fue realizado en la muestra obtenida de la homogenización del ramal B, debido a que esta es a la que se le aplicará el tratamiento.

4.1.6. Determinación del contenido de Metales Pesados

El contenido de los metales pesados Cd, Cr total, Ni y Pb, es un parámetro esencial para este estudio, ya que el mismo será considerado como contenido inicial, al momento de realizar los tratamientos con los diferentes ácidos. Una vez más, para corroborar que la homogenización se realizó correctamente al obtener la muestra global del ramal, y a su vez conocer el punto o los puntos más contaminados, se realiza el análisis a cada muestra y a la muestra global denominada "ramal B".

Los resultados obtenidos por estación, se visualizan en la tabla 4.1.8; y en la tabla 4.1.9 se muestran los resultados de la muestra homogénea.

Dada la importancia de conocer el contenido inicial de metales pesados en la muestra a tratar, se realizaron cuatro réplicas para tener un buen resultado.

Tabla 4.1.8. Contenido de metales pesados por estación de muestreo

ID MUESTRA	Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
ES P01	2,09	415,07	196,03	27,94
ES P02	2,24	437,76	110,22	19,73
ES P03	1,89	423,43	196,11	28,01
ES P04	2,30	602,19	204,82	44,82
ES P05	8,85	378,69	326,51	47,69
ES P06	4,53	495,93	505,25	76,30
ES P07	2,36	403,04	506,57	51,56
ES P08	4,34	496,83	288,86	30,94
ES P09	5,33	469,32	359,17	41,21
ES P10	8,46	807,91	341,71	28,94
ES P11	4,50	405,68	339,31	32,65
ES P12	3,08	408,25	191,15	40,85
ES P13	5,94	805,86	405,17	39,43
ES P14	7,10	531,66	344,28	46,15
PROMEDIO	4,50	505,83	308,23	39,73

Tabla 4.1.9. Contenido de metales pesados en la muestra denominada "ramal B"

Réplica	Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
A	3,83	525,61	312,32	34,59
B	4,13	522,64	312,27	37,04
C	4,17	512,60	310,72	38,61

Réplica	Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
D	4,05	526,39	308,72	39,16
Promedio*	4,05	521,81	311,01	37,35
Desv. Estándar	0,15	6,35	1,70	2,05
%Coef. Variación	3,81	1,22	0,55	5,48

*El promedio de las réplicas, es el contenido de metales pesados para todo el ramal

Al calcular el porcentaje de coeficiente de variación entre las cuatro réplicas realizadas, como se muestra en la tabla 4.1.9, se comprobó que los valores obtenidos no tienen gran variabilidad entre ellos, dando como resultado que el ramal B tiene un contenido de metales, expresados en mg/Kg de sedimento (ppm), de: 4,05 ppm Cd, 521,81 ppm Cr, 311,01 ppm Ni y 37,35 ppm Pb.

Comparando el promedio obtenido en la tabla 4.1.8 y el promedio (ramal B) de la tabla 4.1.9, se verifica que la homogenización fue bien realizada, ya que de acuerdo al test para dos muestras independientes, los datos no tienen una diferencia significativa entre ellos. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.10.

Tabla 4.1.10. Cuadro comparativo del contenido inicial de metales pesados.

Descripción	Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Promedio**	4,50	505,83	308,23	39,73
Ramal B	4,05	521,81	311,01	37,35
T-test	0,37	0,22	0,05	0,33

**Promedio de todos los puntos muestreados (tabla 4.1.4)

4.2. Parte Experimental: Tratamiento del sedimento del ramal B del Estero Salado mediante la técnica Soil Washing

Para aplicar la técnica Soil Washing, se propuso trabajar con tres ácidos: acético, oxálico y EDTA. Sin embargo, debido a la fase exploratoria y al análisis de la cantidad necesaria de ácido para remover los metales pesados, el ácido acético resultó ser ineficiente por su baja constante de disociación, por lo cual fue reemplazado por el ácido fosfórico.

Debido a que el tratamiento es físico químico por la agitación y las reacciones con el ácido, se contrasta el tratamiento con testigos (blancos); es decir, el tratamiento aplicado solo con agua potable. De esta manera, se puede conocer cuál es la eficiencia o el papel que juega por separado su parte física y química. Cabe recalcar que los blancos

demuestran la influencia que tiene su parte mecánica (física), mientras que la diferencia entre la remoción obtenida por tratamiento con ácidos y los blancos, indican netamente la influencia química.

4.2.1. Tratamiento con Ácido Oxálico

El ácido oxálico dihidratado es un ácido orgánico con peso molecular de 126,1 g/mol y constante de disociación de 0,056. La concentración necesaria para obtener la relación 1:1 de metal:ácido fue de 0,11M. Al duplicar y cuadruplicar la concentración, se obtuvo la relación 1:2 y 1:4. Los resultados obtenidos de estas concentración con respecto al tiempo, se los aprecia en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Tratamiento con Ácido Oxálico
Contenido final de metales pesados

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	pH inicial	pH final	Contenido de Metales Pesados			
				Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Contenido Inicial*				4,05	521,81	311,01	37,35
Testigos (Blancos)	1	7,26	8,53	3,31	450,41	266,49	32,47
	4	7,26	8,46	3,09	409,03	233,63	28,02
	6	7,27	8,41	3,06	407,52	231,68	27,51
Relación 1:1	1	1,30	6,11	2,86	244,80	245,72	26,36
	4	1,30	5,83	2,14	158,74	175,47	12,37
	6	1,30	3,68	0,70	84,90	62,67	5,61

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	pH inicial	pH final	Contenido de Metales Pesados			
				Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Relación 1:2	1	1,19	5,06	1,86	218,73	210,09	14,72
	4	1,19	3,01	1,13	90,47	105,22	10,83
	6	1,19	2,55	0,43	43,44	17,22	4,52
Relación 1:4	1	0,91	4,80	1,61	142,42	161,78	14,16
	4	0,91	2,57	0,52	37,78	7,92	6,82
	6	0,91	2,50	0,50	31,81	6,92	5,79

*Valor promedio obtenido en la tabla 4.1.5.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se realiza el análisis de cual o cuales fueron los tratamientos que alcanzaron los límites permisibles, y la tabla 4.2.2 demuestra lo mencionado.

Tabla 4.2.2. Contenido de metales pesados dentro de los límites permisibles para sedimentos marinos

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	Contenido de Metales Pesados			
		Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Límite Permissible*		0,68	52,3	15,9	30,2
Relación 1:1	1	-	-	-	X
	4	-	-	-	X
	6	-	-	-	X
Relación 1:2	1	-	-	-	X
	4	-	-	-	X
	6	X	X	-	X
Relación 1:4	1	-	-	-	X
	4	X	X	X	X
	6	X	X	X	X

Nota: Las (X) representan aquellos resultados que cumplieron o están por debajo del límite permisible

* Límites definidos por el Departamento de protección ambiental de Florida y Guía de calidad de sedimentos marinos Canadienses

Con respecto al plomo en todos los tratamientos se logran cumplir con el contenido permisible. El tratamiento de relación 1:2 a las 6 horas, logró cumplir con respecto al Cd, Cr total y Pb, mas no con el Ni; mientras que los tratamientos de relación 1:4 a 4 y 6 horas, cumplen con respecto a todos metales. Esto significa que para el ácido oxálico, la mejor remoción se dio a 4 horas con una concentración cuadruplicada.

Para una mejor visualización del cumplimiento de las normas, se muestran los gráficos 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 y 4.2.4.

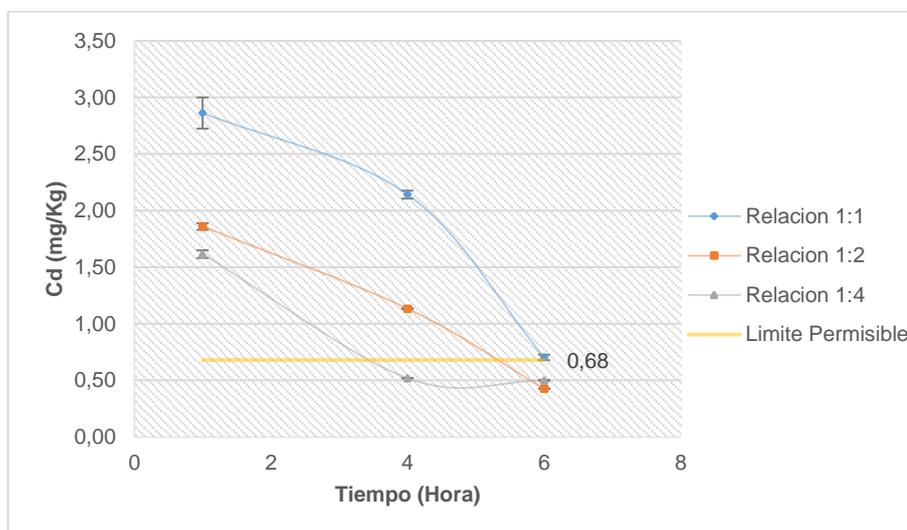


Gráfico 4.2.1. Contenido de Cd con respecto al tiempo

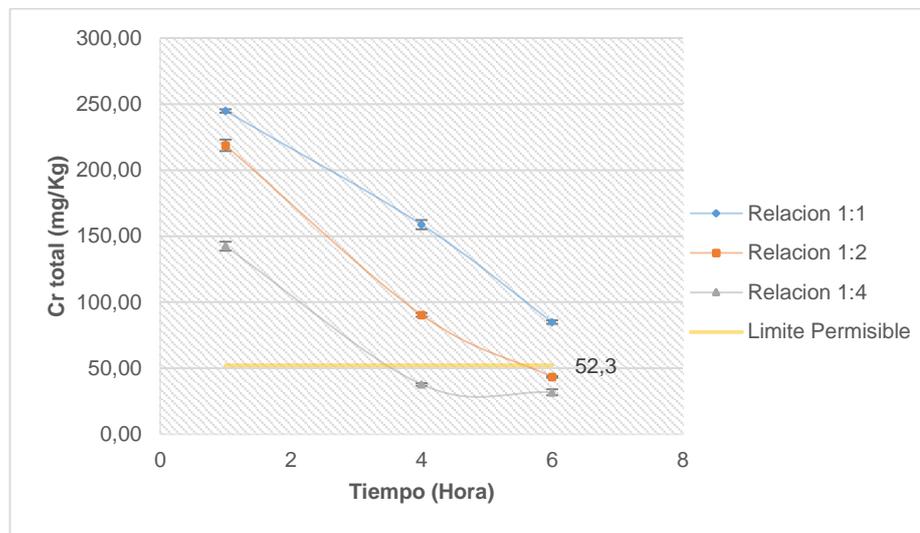


Gráfico 4.2.2. Contenido de Cr total con respecto al tiempo

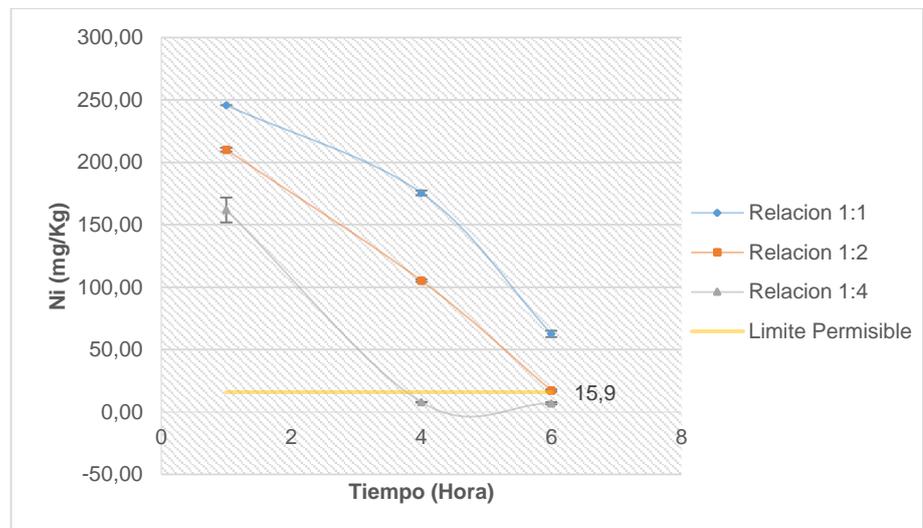


Gráfico 4.2.3. Contenido de Ni con respecto al tiempo

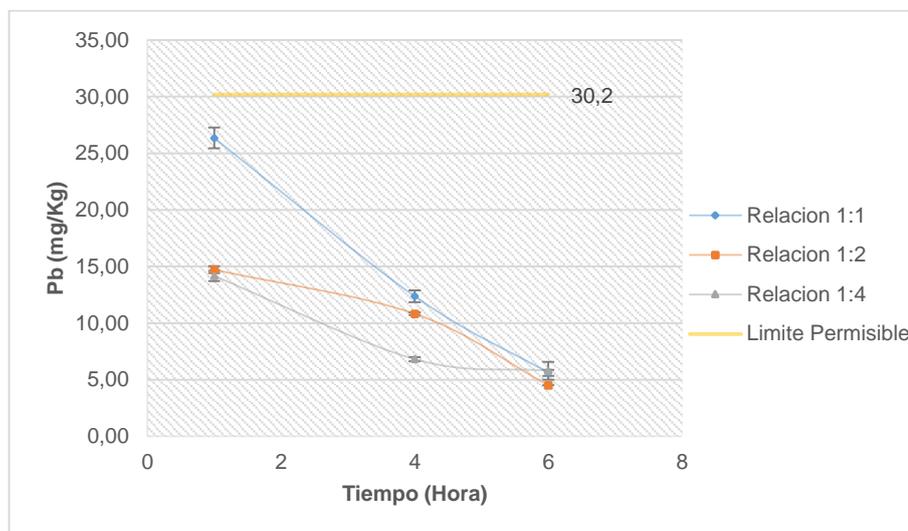


Gráfico 4.2.4. Contenido de Pb con respecto al tiempo

Finalmente, se calculó el porcentaje de remoción obtenido en todas las pruebas, las cuales se visualizan en la tabla 4.2.3.

Tabla 4.2.3. Tratamiento con Ácido Oxálico
Remoción de metales

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Testigos (Blancos)	1	18,28	13,68	14,32	13,06
	4	23,84	21,61	24,88	24,99
	6	24,50	21,90	25,51	26,34
Relación 1:1	1	29,39	53,09	20,99	29,43
	4	47,18	69,58	43,58	66,87
	6	82,66	83,73	79,85	84,97
Relación 1:2	1	54,13	58,08	32,45	60,59
	4	72,03	82,66	66,17	71,01
	6	89,47	91,68	94,46	87,91
Relación 1:4	1	60,18	72,71	47,98	62,08
	4	87,19	92,76	97,45	81,74
	6	87,70	93,90	97,77	84,49

Los resultados obtenidos en los testigos señalan que de 4 a 6 horas no hay gran diferencia de remoción, por lo cual se puede indicar que la máxima influencia física en el tratamiento es alcanzado en estos tiempos. La influencia neta del ácido oxálico en el tratamiento, se puede observar en la tabla 4.2.4.

Tabla 4.2.4. Tratamiento con Ácido Oxálico
Eficiencia del ácido*

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Relación 1:1	1	11,11	39,40	6,68	16,37
	4	23,34	47,97	18,70	41,88
	6	58,16	61,83	54,34	58,63
Relación 1:2	1	35,84	44,40	18,13	47,53
	4	48,19	61,05	41,29	46,02
	6	64,97	69,77	68,96	61,57
Relación 1:4	1	41,89	59,02	33,67	49,02
	4	63,35	71,15	72,58	56,75
	6	63,19	72,00	72,27	58,15

*Nota: La eficiencia es estimada considerando la remoción obtenida en el testigo (blanco)

En la relación 1:1, el ácido oxálico aumenta su remoción de manera considerable con respecto al tiempo; sin embargo, al duplicar la concentración del ácido (relación 1:2), esta diferencia disminuye claramente de 4 a 6 horas. No obstante, al cuadruplicar la concentración, ya no existe un cambio significativo de 4 a 6 horas, indicando que alcanzó su máxima

remoción a las 4 horas a esta concentración, y el tiempo dejó de ser importante. Por otro lado, se puede notar que estas eficiencias son muy semejante a la obtenida a una relación 1:2 a 6 horas. Los gráficos a continuación muestran el comportamiento descrito del tratamiento con ácido oxálico.

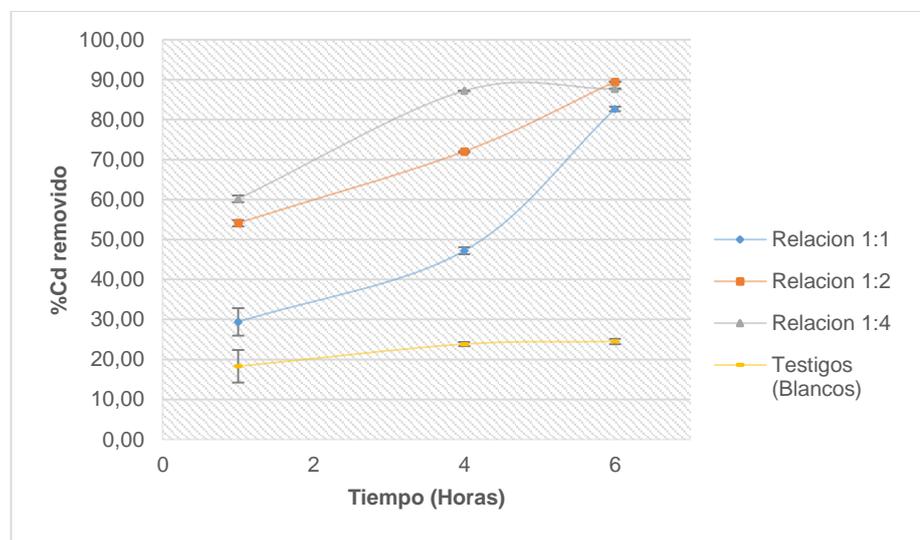


Gráfico 4.2.5. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo

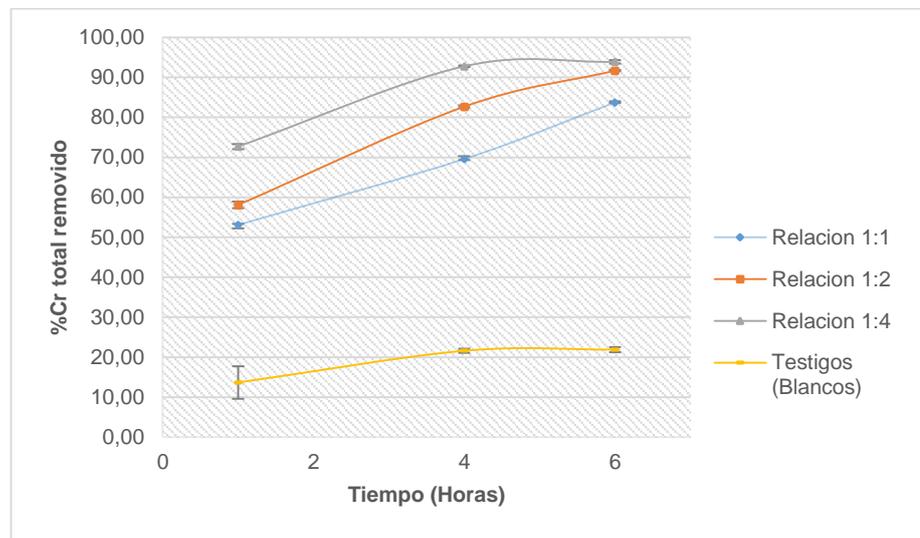


Gráfico 4.2.6. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo

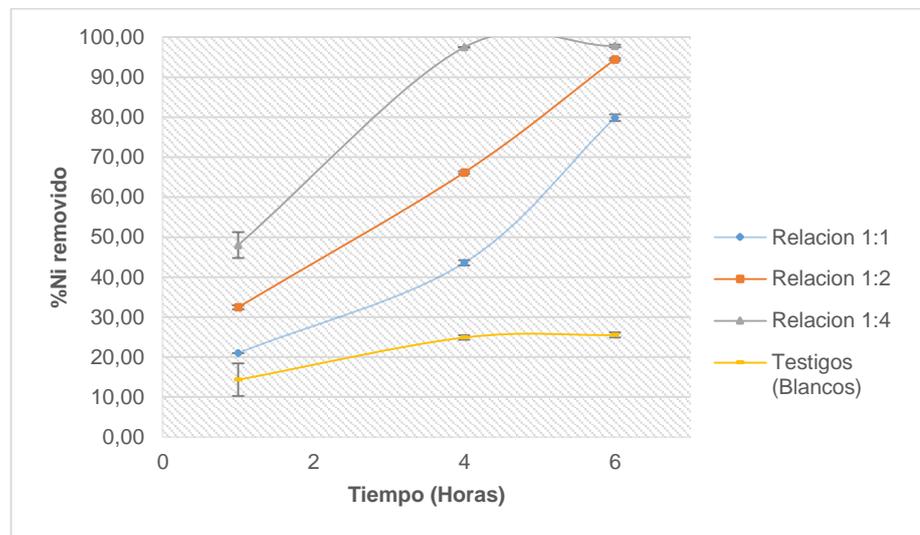


Gráfico 4.2.7. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo

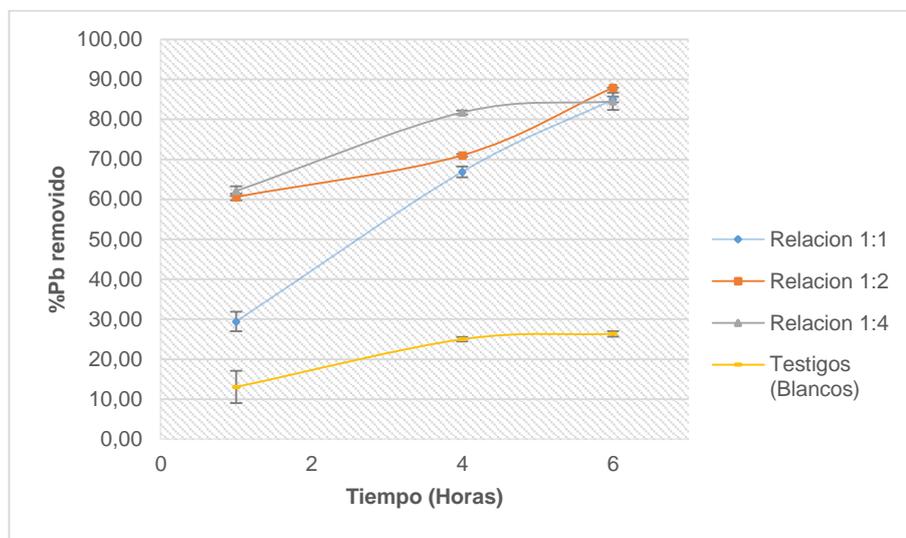


Gráfico 4.2.8. Porcentaje removido de Pb en el sedimento con respecto al tiempo

4.2.2. Tratamiento con EDTA

El edta disódico es un ácido débil, también conocido como un agente quelante. Su peso molecular es de 372,26 g/mol y tiene una constante de disociación de 0,01. La concentración necesaria para obtener la relación 1:1 fue de 0,59 y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.5.

Tabla 4.2.5. Tratamiento con EDTA
Contenido de metales pesados

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	pH inicial	pH final	Contenido de Metales Pesados			
				Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Contenido Inicial*				4,05	521,81	311,01	37,35
Testigos (Blancos)	1	7,26	8,53	3,31	450,41	266,49	32,47
	4	7,26	8,46	3,09	409,03	233,63	28,02
	6	7,27	8,41	3,06	407,52	231,68	27,51

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	pH inicial	pH final	Contenido de Metales Pesados			
				Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Relación 1:1	1	4,64	6,47	2,34	236,55	188,51	20,47
	4	4,64	6,25	1,48	148,66	102,27	10,99
	6	4,64	6,02	0,56	23,81	12,79	2,04
Relación 1:2	1	4,16	6,07	1,45	185,31	178,52	9,94
	4	4,16	5,90	0,64	70,29	50,14	3,06
	6	4,16	5,73	0,37	34,96	10,78	1,29
Relación 1:4	1	3,44	5,32	0,29	6,15	4,73	0,43
	4	3,44	5,34	0,31	5,80	4,65	0,55
	6	3,44	5,33	0,31	5,81	4,58	0,54

*Valor promedio obtenido en la tabla 4.1.5.

El análisis de cual o cuales fueron los tratamientos que alcanzaron los límites permisibles, es mostrado en la tabla 4.2.6

Tabla 4.2.6. Cumplimiento de los límites permisibles para sedimentos marinos

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	Contenido de Metales Pesados			
		Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Límite Permissible*		0,68	52,3	15,9	30,2
Relación 1:1	1	-	-	-	X
	4	-	-	-	X
	6	X	X	X	X
Relación 1:2	1	-	-	-	X
	4	X	-	-	X
	6	X	X	X	X
Relación 1:4	1	X	X	X	X
	4	X	X	X	X
	6	X	X	X	X

Nota: Las (X) representan aquellos resultados que cumplieron o están por debajo del límite permisible

* Límites definidos por el Departamento de protección ambiental de Florida y Guía de calidad de sedimentos marinos Canadienses

En este caso, el tratamiento con EDTA, resultó tener mayor eficiencia de remoción ya que 5 de sus 9 diferentes pruebas, cumplen con los límites permisibles, estos son: relación 1:1 y 1:2 a 6 horas, y todas las pruebas con relación 1:4. Significa que al cuadruplicar la concentración de EDTA, el tiempo no tiene mayor influencia, y solo requiere de una hora para lograr el objetivo.

Para una mejor visualización del cumplimiento de las normas, se muestran los siguientes gráficos:

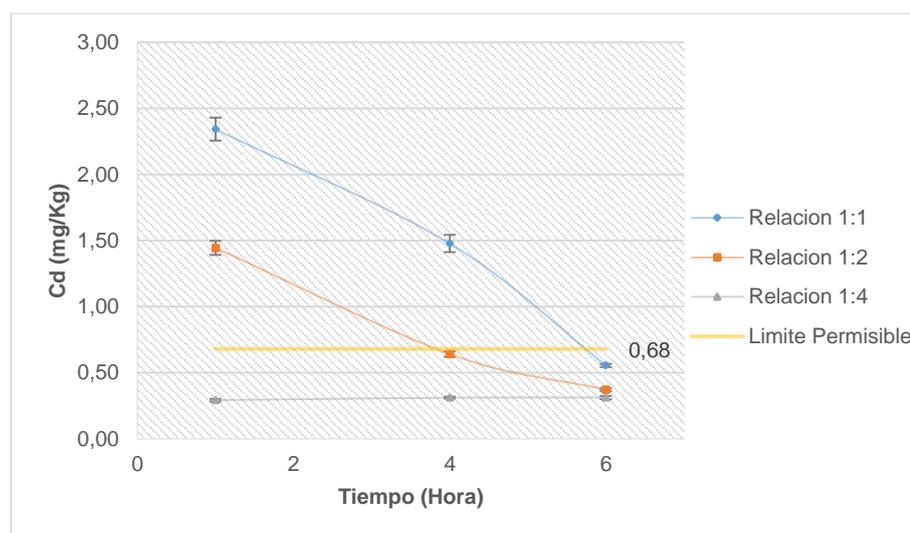


Gráfico 4.2.9. Contenido de Cd con respecto al tiempo

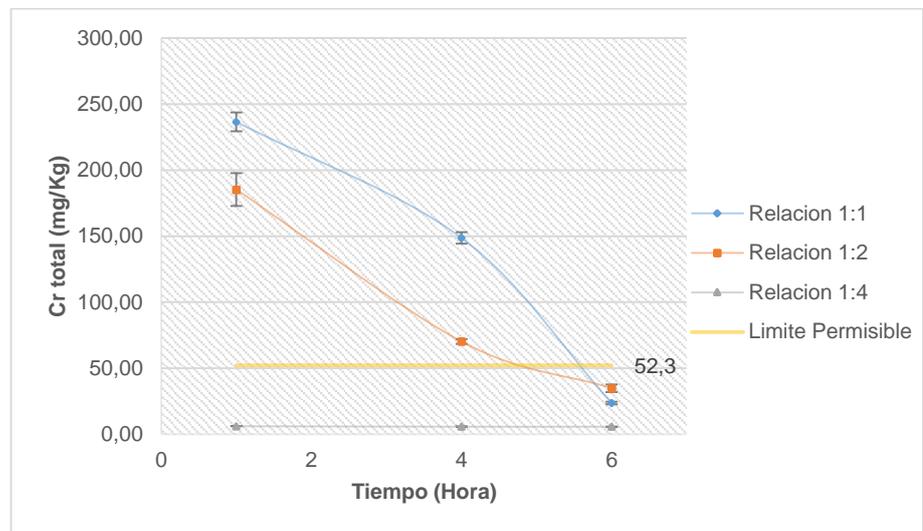


Gráfico 4.2.10. Contenido de Cr total con respecto al tiempo.

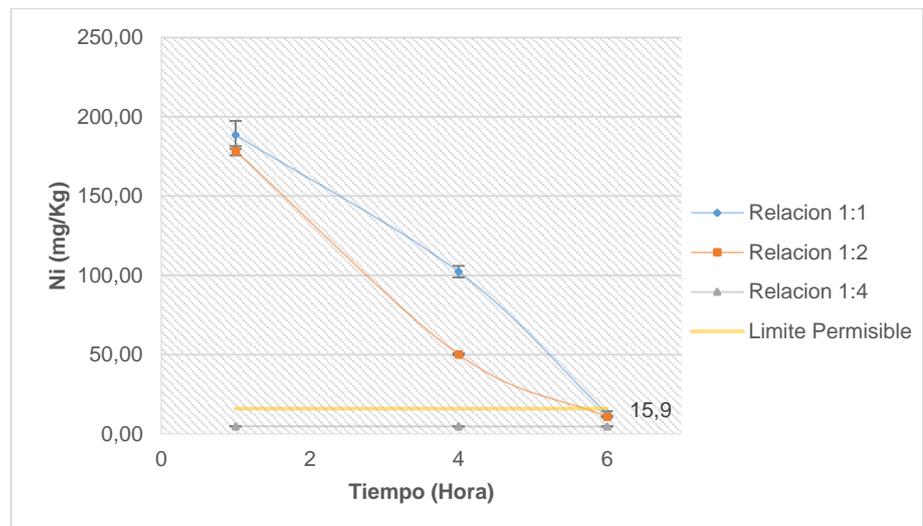


Gráfico 4.2.11. Contenido de Ni con respecto al tiempo

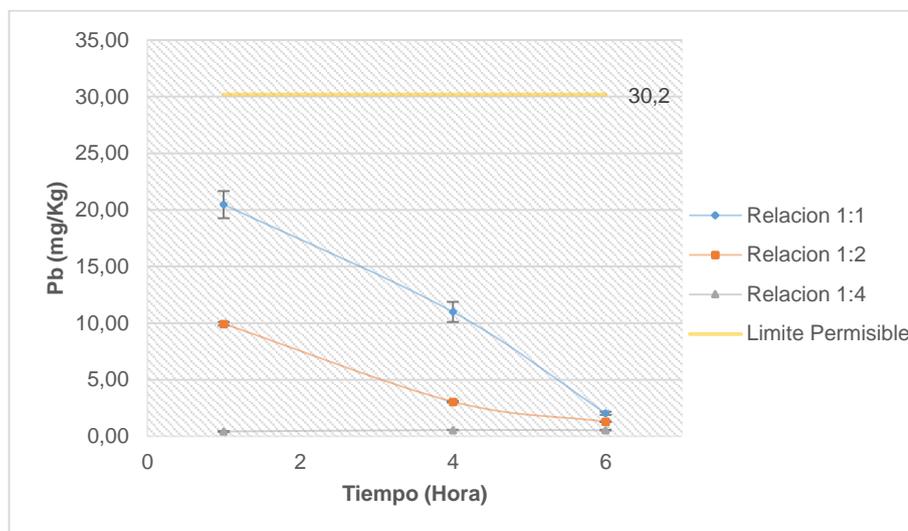


Gráfico 4.2.12. Contenido de Pb con respecto al tiempo

Seguido, se calculó el porcentaje de remoción obtenido en todas las pruebas y la eficiencia neta de EDTA, las cuales se visualizan en la tablas 4.2.7 y 4.2.8.

Tabla 4.2.7. Tratamiento con EDTA
Remoción de metales

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Testigos (Blancos)	1	18,28	13,68	14,32	13,06
	4	23,84	21,61	24,88	24,99
	6	24,50	21,90	25,51	26,34
Relación 1:1	1	42,21	54,67	39,39	45,20
	4	63,54	71,51	67,12	70,58
	6	86,30	95,44	95,89	94,55
Relación 1:2	1	64,36	64,49	42,60	73,38
	4	84,20	86,53	83,88	91,80
	6	90,86	93,30	96,53	96,53

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Relación 1:4	1	92,81	98,82	98,48	98,85
	4	92,35	98,89	98,51	98,51
	6	92,32	98,89	98,53	98,56

Tabla 4.2.8. Tratamiento con EDTA
Eficiencia del ácido*

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Relación 1:1	1	23,92	40,98	25,07	32,14
	4	39,71	49,90	42,24	45,58
	6	61,80	73,53	70,38	68,21
Relación 1:2	1	46,07	50,80	28,28	60,32
	4	60,36	64,92	59,00	66,81
	6	66,36	71,40	71,03	70,19
Relación 1:4	1	74,53	85,14	84,16	85,79
	4	68,51	77,28	73,63	73,52
	6	67,81	76,98	73,02	72,22

*Nota: La eficiencia es estimada considerando la remoción obtenida en el testigo (blanco)

Como se pudo evidenciar previamente, el tiempo deja de influenciar al cuadruplicar la concentración de EDTA, desde la primera hora alcanza su máxima remoción. Sin embargo, en la relación 1:1 su eficiencia aumenta notablemente con respecto al tiempo; mientras que en la relación 1:2, de 4 a 6 horas no existe gran diferencia. Los gráficos a continuación muestran el comportamiento descrito del tratamiento.

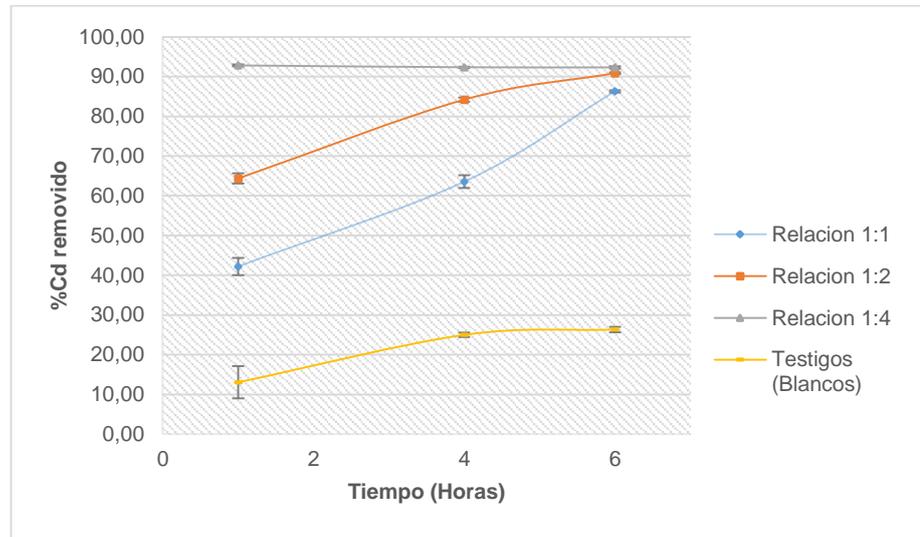


Gráfico 4.2.13. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo

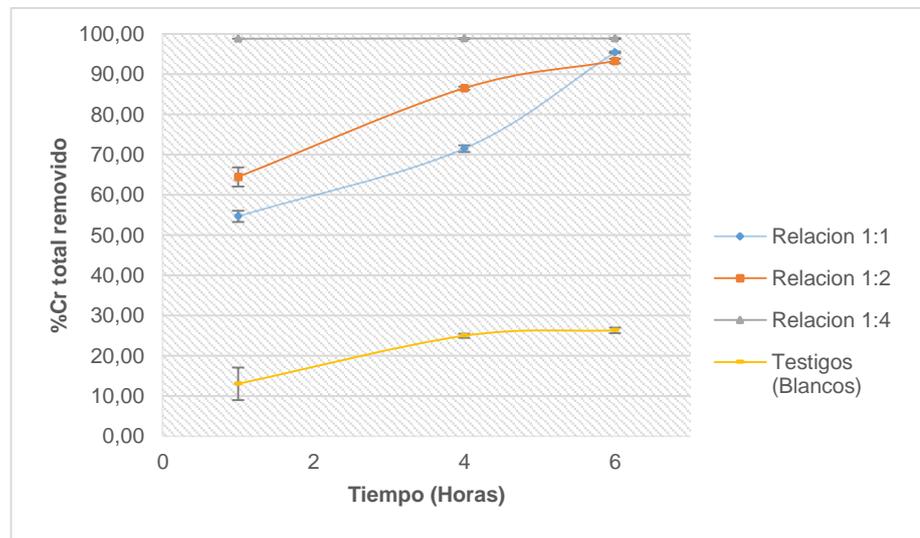


Gráfico 4.2.14. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo

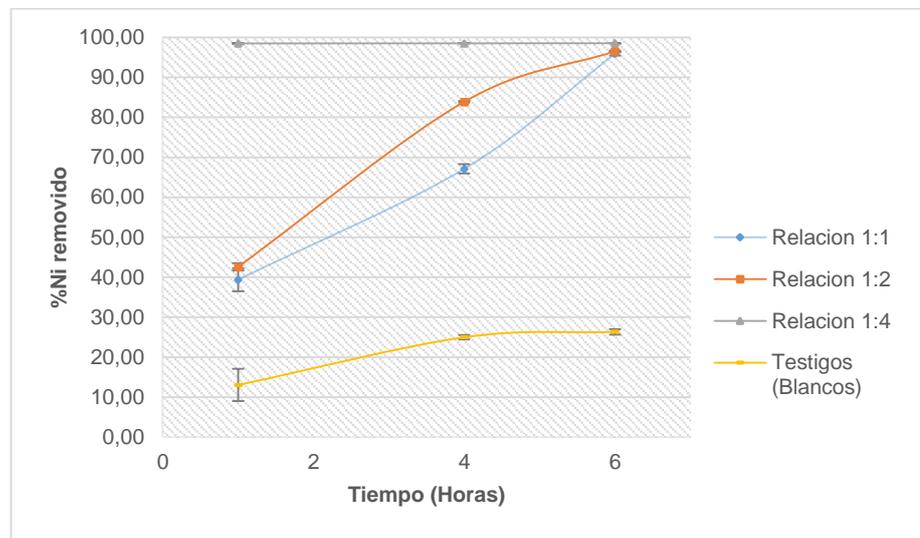


Gráfico 4.2.15. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo

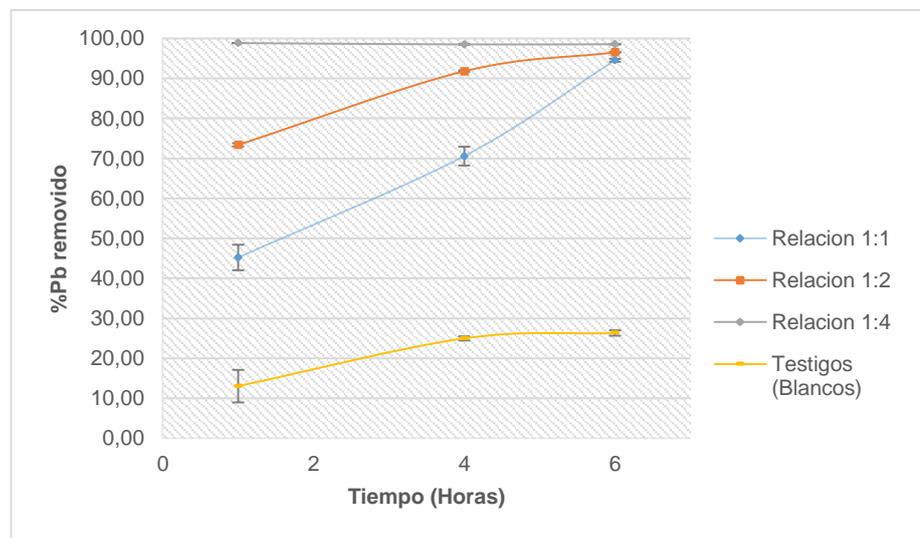


Gráfico 4.2.16. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo

4.2.3. Tratamiento con Ácido Fosfórico

El ácido fosfórico es un ácido inorgánico (o ácido mineral) con un peso molecular de 98 g/mol y una constante de disociación de $7,25 \times 10^{-3}$. La concentración necesaria para obtener la relación 1:1 fue de 0,82 y los resultados se observan en la tabla 4.2.9.

Tabla 4.2.9. Tratamiento con Ácido Fosfórico
Contenido de metales pesados

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	pH inicial	pH final	Contenido de Metales Pesados			
				Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Contenido Inicial*				4,05	521,81	311,01	37,35
Testigos (Blancos)	1	7,26	8,53	3,31	450,41	266,49	32,47
	4	7,26	8,46	3,09	409,03	233,63	28,02
	6	7,27	8,41	3,06	407,52	231,68	27,51
Relación 1:1	1	0,58	2,24	1,87	227,36	229,81	27,40
	4	0,58	1,74	0,37	125,25	113,12	14,94
	6	0,58	1,60	0,33	115,57	104,51	11,58
Relación 1:2	1	0,34	1,95	1,22	162,86	140,27	20,71
	4	0,34	1,50	0,19	51,37	14,55	7,29
	6	0,34	1,43	0,16	49,95	11,94	7,10
Relación 1:4	1	0,11	1,86	0,91	122,18	90,01	13,15
	4	0,11	1,02	0,19	24,30	3,71	4,65
	6	0,11	1,00	0,19	16,85	3,15	4,11

*Valor promedio obtenido en la tabla 4.1.5.

La diferencia de este tratamiento con los dos ácidos anteriores es el pH final del sedimento.

Al realizar el lavado con agua potable, en el tratamiento con ácido oxálico, el pH del sedimento era de 6,3 – 7,5, y para el

tratamiento con EDTA, el pH era de 6,8 – 7,8. Al realizar el mismo lavado del sedimento tratado con ácido fosfórico, el pH era de 1,5 - 2,8, razón por lo cual se tuvo que añadir una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada (pH 12,40), para poder neutralizar el sedimento.

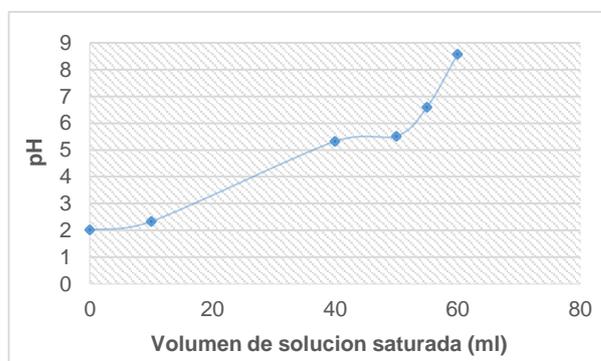


Gráfico 4.2.17. Cambio de pH del suelo

La cantidad necesaria fue de 55 ml de la solución para obtener un sedimento con pH 6,59, para neutralizar 200g.

Tabla 4.2.10. Cumplimiento de los límites permisibles para sedimentos marinos

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	Contenido de Metales Pesados			
		Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Limite Permissible*		0,68	52,3	15,9	30,2
Relación 1:1	1	-	-	-	X
	4	X	-	-	X
	6	X	-	-	X

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	Contenido de Metales Pesados			
		Cd (mg/Kg)	Cr total (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Relación 1:2	1	X	-	-	X
	4	X	X	X	X
	6	X	X	X	X
Relación 1:4	1	-	-	-	X
	4	X	X	X	X
	6	X	X	X	X

Nota: Las (X) representan aquellos resultados que cumplieron o están por debajo del límite permisible

* Límites definidos por el Departamento de protección ambiental de Florida y Guía de calidad de sedimentos marinos Canadienses.

El tratamiento con ácido fosfórico logró alcanzar los límites permisibles a las 4 y 6 horas, ya sea con una relación de 1:2 o 1:4. Entre estas cuatro pruebas, se selecciona como óptima, la prueba con la concentración del ácido (1:2) durante 4 horas. En los gráficos 4.2.18, 4.2.19, 4.2.20 y 4.2.21, se puede observar el cumplimiento de los límites permisibles de cada uno de los metales, en los sedimentos tratados.

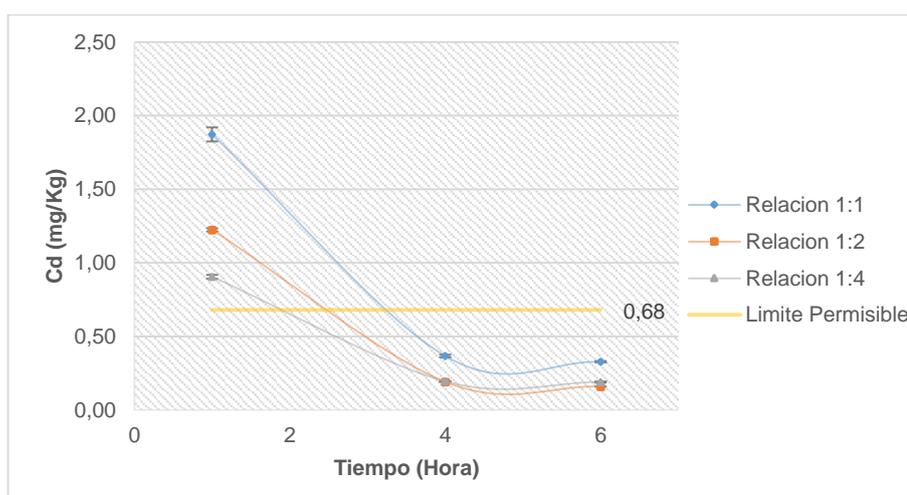


Gráfico 4.2.18. Contenido de Cd con respecto al tiempo

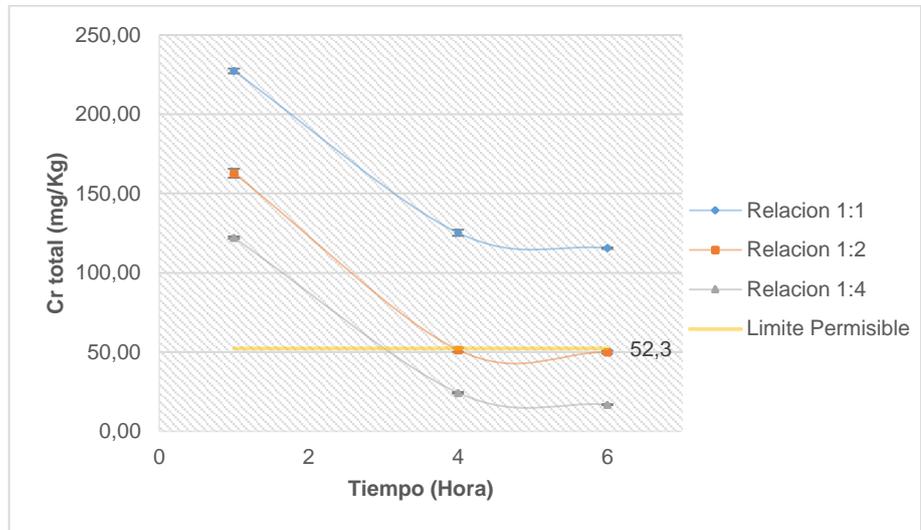


Gráfico 4.2.19. Contenido de Cr total con respecto al tiempo

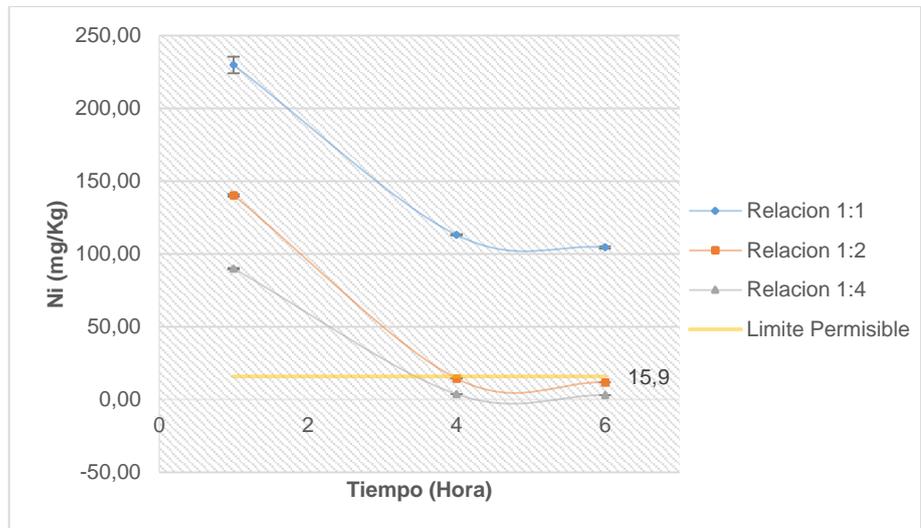


Gráfico 4.2.20. Contenido de Ni con respecto al tiempo

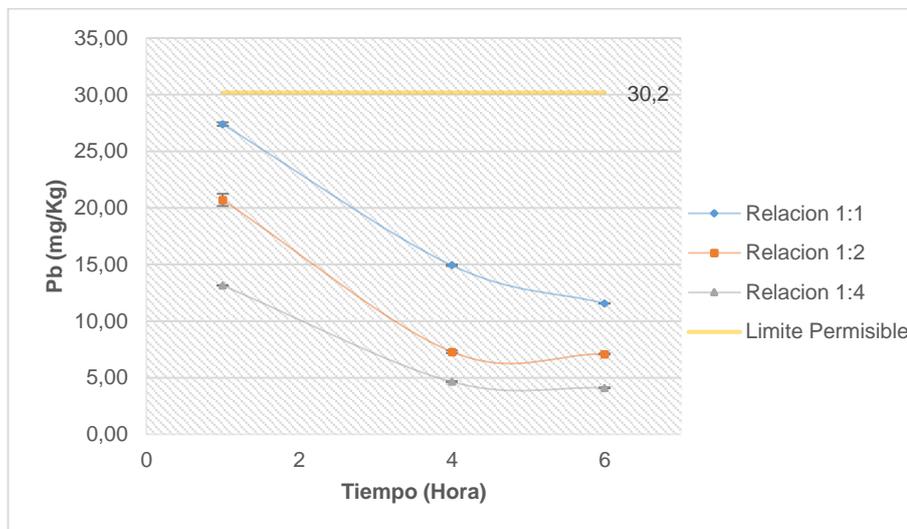


Gráfico 4.2.21. Contenido de Pb con respecto al tiempo

Por otra parte, los porcentajes de remoción alcanzados en todas las pruebas realizadas con el ácido fosfórico, se reportan en la tabla 4.2.11.

Tabla 4.2.11. Tratamiento con Ácido Fosfórico
Remoción de metales

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Testigos (Blancos)	1	18,28	13,68	14,32	13,06
	4	23,84	21,61	24,88	24,99
	6	24,50	21,90	25,51	26,34
Relación 1:1	1	53,83	56,43	26,11	26,65
	4	90,94	76,00	63,63	60,00
	6	91,93	77,85	66,40	69,00
Relación 1:2	1	69,80	68,79	54,90	44,54
	4	95,27	90,16	95,32	80,48
	6	96,07	90,43	96,16	81,00

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Relación 1:4	1	77,68	76,59	71,06	64,80
	4	95,19	95,34	98,81	87,55
	6	95,31	96,77	98,99	89,01

Así mismo, los valores estimados de la eficiencia de este tratamiento, se indican en la tabla 4.2.12.

Tabla 4.2.12. Tratamiento con Ácido Fosfórico
Eficiencia del ácido*

Parámetros Tratamientos	Tiempo (H)	% Remoción			
		%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Relación 1:1	1	35,55	42,75	11,79	13,59
	4	67,11	54,38	38,75	35,01
	6	67,43	55,95	40,89	42,66
Relación 1:2	1	51,52	55,11	40,58	31,48
	4	71,43	68,54	70,44	55,49
	6	71,56	68,52	70,66	54,66
Relación 1:4	1	59,39	62,90	56,74	51,74
	4	71,35	73,73	73,93	62,56
	6	70,80	74,87	73,48	62,67

*Nota: La eficiencia es estimada considerando la remoción obtenida en el testigo (blanco)

Es evidente que el ácido fosfórico a cualquier relación, al tiempo de 4 horas, alcanza su máxima remoción y su eficiencia no cambia significativamente cuando el tratamiento se lleva a cabo a 6 horas; esto significa que sólo necesita este tiempo para poder reaccionar por completo.

Sin embargo, fue necesario trabajar con una relación 1:2 para alcanzar el nivel de contenido de metales pesados deseado.

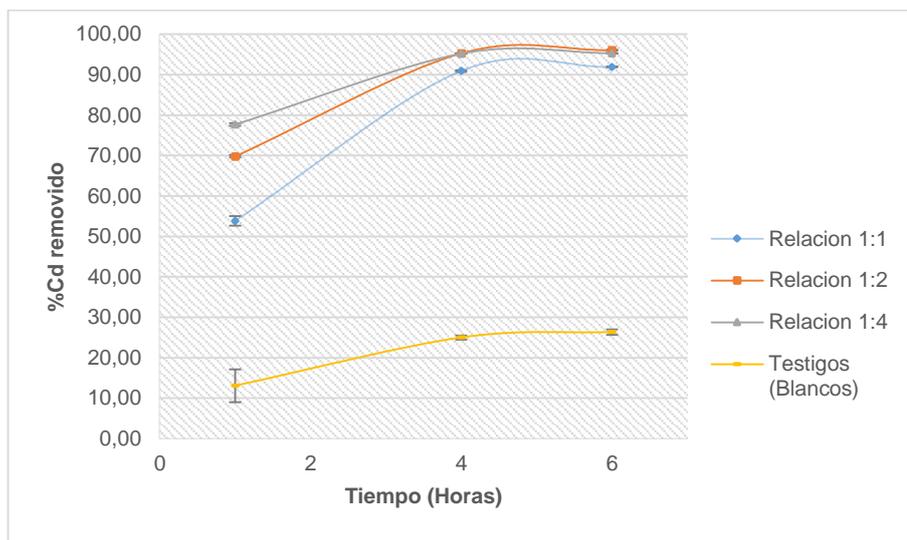


Gráfico 4.2.22. Porcentaje removido de Cd en el sedimento con respecto al tiempo

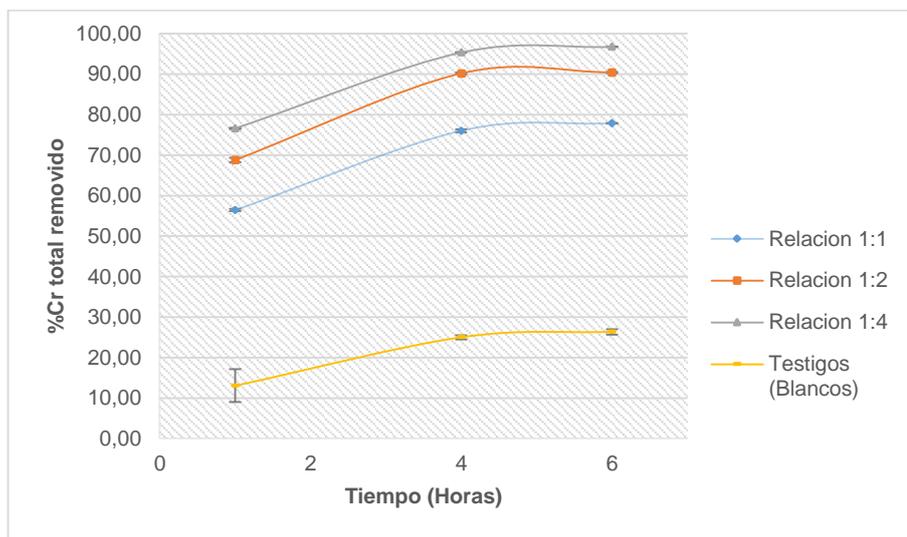


Gráfico 4.2.23. Porcentaje removido de Cr total en el sedimento con respecto al tiempo

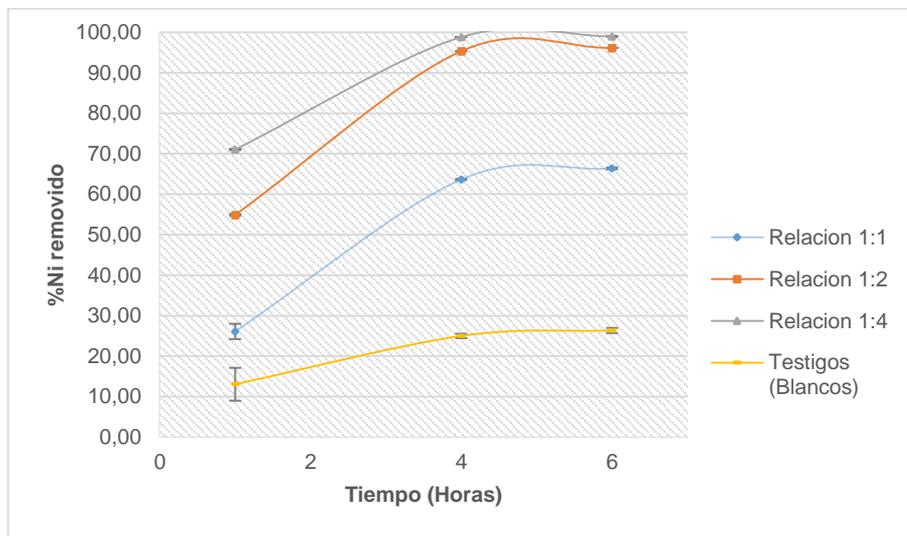


Gráfico 4.2.24. Porcentaje removido de Ni en el sedimento con respecto al tiempo

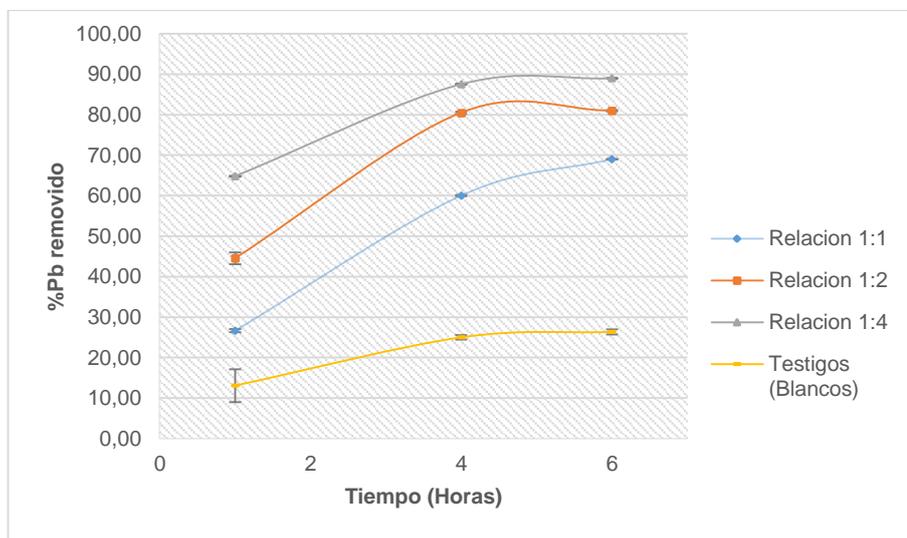


Gráfico 4.2.25. Porcentaje removido de Pb en el sedimento con respecto al tiempo

4.2.4. Evaluación de todos los Tratamientos

a) Remoción de metales pesados

En cada tratamiento se realizaron 9 pruebas distintas con sus respectivas réplicas, teniendo un total de 18 resultados para cada metal pesado.

En el programa STATISTICA, se realizó una regresión cuadrática para cada tipo de ácido de acuerdo a las variables: tiempo y concentración. Con las siguientes ecuaciones, se puede conocer cuál es el porcentaje de remoción del metal que se obtendría de acuerdo a la concentración molar (M) y el tiempo (t) aplicado en cada tipo de ácido estudiado.

Tratamiento con Ácido Oxálico

$$\%Cd = -13,1227 + 8,2306t + 372,9254M + 0,3874t^2 - 12,9857t \cdot M - 464,9078M^2$$

$$\%Cr \text{ total} = 26,5734 + 11,0301t + 144,0196M - 0,5481t^2 - 6,0763t \cdot M - 124,9943M^2$$

$$\%Ni = -20,0126 + 13,6399t + 242,0648M - 0,1878t^2 - 3,8439t \cdot M - 234,8933M^2$$

$$\%Pb = -3,9742 + 13,2006t + 294,2442M - 0,2417t^2 - 18,2212t \cdot M - 336,9359M^2$$

Tratamiento EDTA

$$\%Cd = 0,5497 + 10,9255t + 60,6559M + 0,0749t^2 - 4,9096t \cdot M - 8,9961M^2$$

$$\%Cr \text{ total} = 28,3057+9,8128t+27,517M+0,1575t^2 - 4,5443t.M - 1,0921M^2$$

$$\%Ni = 1,9045+17,6867t+27,3966M - 0,1524t^2 - 6,705t.M+4,9634M^2$$

$$\%Pb = 0,7128+12,2113t+67,7947M-0,007t^2 - 5,3243t.M - 10,8851M^2$$

Tratamiento con Ácido Fosfórico

$$\%Cd = 20,7541+20,6407t+24,6118M-1,7168t^2-1,6583t.M-3,4921M^2$$

$$\%Cr \text{ total} = 24,5819+12,8943t+28,4233M-1,2079t^2-0,1168t.M-4,9121M^2$$

$$\%Ni = -48,0375+25,0091t+73,302M-2,2224t^2-1,1316t.M-13,1884M^2$$

$$\%Pb = -21,2319+21,474t+39,4174M-1,6795t^2-1,4966t.M-5,456M^2$$

b) Contenido residual de Materia Orgánica (MT)

De los sedimentos tratados, pertenecientes a los mejores resultados obtenidos por cada ácido, se determinó el contenido residual de materia orgánica.

Tabla 4.2.13. Contenido residual de materia orgánica en sedimentos tratados.

Tratamiento con	ID Tratamiento	Contenido de MT (%)	Contenido residual de MT (%)
Ácido Oxálico	AO-4-4	8,54	7,75
EDTA	EDTA-1-6		8,44
Ácido Fosfórico	AF-2-4		5,36

4.2.5. Precipitación química de los metales contenidos en el ácido gastado de cada tratamiento

Como se mencionó en la metodología, previo a la realización de la precipitación de los metales contenidos en los ácidos usados en cada tratamiento, se seleccionaron de cada ácido aquellos tratamientos en los cuales se obtuvo los niveles más altos de remoción, en función de la concentración y el tiempo; los mismos que se presentan en la tabla 4.2.14.

Tabla 4.2.14. Tratamientos seleccionados de la técnica Soil Washing

Tratamiento con	ID Tratamiento	Relación metal:ácido	Tiempo (Horas)
Ácido Oxálico	AO-4-4	1:4	4
EDTA	EDTA-1-6	1:1	6
Ácido Fosfórico	AF-2-4	1:2	4

A los ácidos gastados obtenidos en estas pruebas, se les realizó una caracterización para conocer su pH, conductividad, alcalinidad, dureza y contenido de metales pesados, los cuales se reportan en la tabla 4.2.15 y 4.2.16.

Tabla 4.2.15. Análisis del efluente ácido de la técnica Soil Washing.

Tratamiento con	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Alcalinidad (ppm CaCO_3)	Dureza (ppm CaCO_3)
Ácido Oxálico	2,57	77,7	-	663
EDTA	5,32	32,9	200	1675
Ácido Fosfórico	1,50	84,6	-	1275

Tabla 4.2.16. Contenido de metales pesados en el ácido gastado.

Tratamiento con	Contenido de Metales Pesados			
	Cd (mg/L)	Cr total (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
Ácido Oxálico	4,43	606,05	379,05	38,34
EDTA	4,46	622,66	372,79	44,60
Ácido Fosfórico	4,88	588,50	370,82	37,79

A partir de esta caracterización, se procede a realizar la alcalinización de los ácidos gastados; al mismo tiempo que se lleva a cabo dicha neutralización, se observa la formación del precipitado al aumentar el pH.

Al retirar el precipitado (lodo tóxico), se caracteriza nuevamente el efluente líquido residual tratado. Los resultados se presentan en las tablas 4.2.17 y 4.2.18.

Tabla 4.2.17. Análisis del líquido residual tratado.

Tratamiento con	pH	Alcalinidad (ppm CaCO ₃)	Dureza (ppm CaCO ₃)
Ácido Oxálico	8,11	76	138
EDTA	8,62	84	275
Ácido Fosfórico	6,89	24	81

Tabla 4.2.18. Contenido de metales pesados del líquido residual tratado.

Tratamiento con	Contenido de Metales Pesados			
	Cd (mg/L)	Cr total (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
Ácido Oxálico	1,008	8,490	7,515	7,260
EDTA	1,764	12,644	9,137	6,274
Ácido Fosfórico	0,004	0,053	0,006	0,003
Límites Permisibles*	0,02	0,5	2,0	0,5

*Límites de descarga al sistema de alcantarillado público (Libro VI, Anexo 1, TULSMA)

Con estos resultados, se procede a calcular el porcentaje de remoción de los metales pesados obtenido en la precipitación. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.19.

Tabla 4.2.19. Remoción de metales pesados del ácido gastado.

Tratamiento con	%Remoción			
	%Cd	%Cr total	%Ni	%Pb
Ácido Oxálico	77,25	98,60	98,02	81,06
EDTA	60,45	97,97	97,55	85,93
Ácido Fosfórico	99,92	99,99	99,99	99,99

Es notable que la máxima remoción es obtenida con el ácido fosfórico.

Comparando los resultados del contenido de metales pesados en el líquido residual tratado, con el Libro VI Anexo 1 del TULSMA, el ácido fosfórico fue el único que pudo llegar a los límites permisibles, tanto en los sedimentos como en el efluente ácido tratado, con respecto al contenido de metales pesados.

CAPÍTULO 5
ANALISIS DE COSTOS

5.1. Análisis de Costos de las técnicas aplicadas

La estimación del costo sólo comprende la participación que tiene el uso de cada ácido en la etapa del lavado, así como el empleo del agente neutralizante; para realizar el análisis de costo de esta técnica, se seleccionó el tratamiento con cada ácido, en los que se obtuvieron los mejores resultados de remoción.

En base a lo anteriormente expuesto, se proyectó el costo de cada tratamiento con respecto al uso de reactivos por tonelada de sedimento marino a tratar.

En la tabla 5.1.1 se resumen los tratamientos seleccionados, y el consumo del ácido y del agente de neutralización.

Tabla 5.1.1. Cantidad de reactivo necesario

Tratamiento con	ID Tratamiento	Cantidad ácido (Kg ácido/ton sedimento)	Cantidad Ca(OH) ₂ (Kg /ton sedimento)
Ácido Oxálico Dihidratado	AO-4-4	53,28	38,61
EDTA Disódico	EDTA-1-6	220,87	15,78
Ácido Fosfórico	AF-2-4	188,14	47,82

Una vez conocida la cantidad de reactivos necesarios por tonelada de sedimento marino, se procede a calcular el costo.

Tabla 5.1.2. Análisis de costos por reactivos

Tratamiento con	Costo por ácido +IVA	Costo por Ca(OH) ₂ +IVA	Costo total +IVA
Ácido Oxálico Dihidratado	\$59,67	\$17,76	\$77,43/ton
EDTA Disódico	\$750,94	\$7,26	\$758,20/ton
Ácido Fosfórico	\$248,34	\$22,00	\$270,34/ton

Con respecto al análisis de costos, el proceso más económico es el tratamiento realizado con ácido oxálico, seguido del tratamiento con ácido fosfórico; y por último, el más costoso es aquel tratado con EDTA.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

- El ramal B del Estero Salado posee un sedimento marino con alto contenido de metales pesados, un pH de 8,86, 43,54% de humedad, 8,54% de contenido de materia orgánica y 91,46% de cenizas.
- De acuerdo al análisis mecánico, el sedimento tiene 75% de arena y 17% de limo y arcilla, razón por la cual la técnica Soil Washing es aplicable.
- Los tratamientos efectuados con ácido oxálico, EDTA, y ácido fosfórico, de acuerdo a los seleccionados como mejores resultados, permiten remover arriba del 81%, 86%, y 80% respectivamente, del contenido inicial de los metales presentes en el sedimento.
- El mejor tratamiento con el ácido oxálico, correspondiente al AO-4-4, se trabajó con una relación metal-ácido de 1:4, en un tiempo de contacto de 4 horas.
- El mejor tratamiento con el EDTA, correspondiente al EDTA-1-6, se trabajó con una relación metal-ácido de 1:1, en un tiempo de contacto de 6 horas.

- El mejor tratamiento con el ácido fosfórico, correspondiente al AF-2-4, se trabajó con una relación metal-ácido de 1:2, en un tiempo de contacto de 4 horas.
- La etapa de neutralización permitió definir al proceso más efectivo, en función de una mejor eficiencia de precipitación de los metales en el ácido gastado, y sin requerimiento de tratamiento posterior, que corresponden a los tratamientos efectuados con ácido fosfórico.
- En el tratamiento con ácido fosfórico, el líquido residual tratado del ácido gastado mediante precipitación, fue el único que cumplió con los límites de descarga al sistema de alcantarillado público, de la legislación ecuatoriana (TULSMA),.
- En cuanto a los costos de los reactivos empleados en la técnica de lavado, el ácido oxálico es el más económico por tonelada de sedimento a tratar y el más costoso es el EDTA.
- El mejor ácido para la remoción y precipitación de los metales pesados (Cd, Cr total, Ni y Pb), es el ácido fosfórico, considerando la técnica Soil Washing y precipitación de los metales.
- De acuerdo a los requerimientos en la legislación ambiental canadiense, los sedimentos marinos tratados quedaron aptos para

ser devueltos al lugar de origen, luego de un tratamiento posterior para reducir el contenido de materia orgánica.

- Finalmente, se corrobora que el tratamiento logra una remoción arriba del 60%, de los metales pesados (Cd, Cr total, Ni y Pb) contenidos en el sedimento marino.

6.2. Recomendaciones

- Complementar la investigación, para un tratamiento total del sedimento, desde el punto de vista de reducción del contenido de materia orgánica.
- Ampliar la siguiente investigación al estudio de sedimento marino del Estero Salado, a estos contaminantes: bifenilos policlorados (PCB's), hidrocarburos totales de petróleo (TPH), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's), y entre otros.
- Difundir los resultados de esta investigación en la comunidad científica de la ESPOL por medio de la revista, en la comunidad de universidades, al MAE, y al Municipio de Guayaquil.

- Difundir los resultados al MAE, para proporcionar información a la Subsecretaria de Gestión Marino Costera, que maneja el proyecto Guayaquil Ecológico.
- Desarrollar una siguiente investigación a escala piloto, con el fin de elaborar el diseño de los equipos y la estimación de costos de la inversión necesaria.
- Se debe contar con estudios que cuantifiquen el volumen de sedimento real en el ramal B del Estero Salado, para determinar con exactitud la cantidad de sedimento que se debe tratar y el costo total de los reactivos a utilizar.
- Estudiar la mejor técnica para remover el sedimento del Estero Salado, considerando la subida y el descenso de marea, tratando de minimizar el impacto hacia las aguas del Golfo de Guayaquil.

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Alcivar, M., & Mosquera, J. (2011). *Concentración de metales pesados (Cr total, Pb, Cd) en agua superficial y sedimentos en el Estero Salado (Guayaquil)*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil - Facultad de Ciencias Naturales.

Arcos, V., & Castro, R. (2005). Metales pesados en agua, sedimentos y organismos. *Revista de Ciencias Naturales y Ambientales*, 103-120.

ATSDR. (Agosto de 2005). *Níquel (Nickel)*. Obtenido de División de Toxicología ToxFAQs:
http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts15.pdf

Avecillas, L. (2013). *Caracterización físico – químico del Estero Salado entre el puente de la Avenida Kennedy y el Puente 5 de Julio efectuado en el periodo Agosto – Octubre del año 2012*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil - Facultad de Ingeniería Química.

Bates, R. G. (1983). *Determination of pH*. New York: Wiley.

Blga. Mero, M. (2010). *Determinación de Metales Pesados (Cd y Pb) en Moluscos Bivalvos de interés comercial de cuatro Esteros del Golfo de Guayaquil*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil - Facultad de Ciencias Naturales.

Castells, X. E. (2012). *Reciclaje y tratamiento de residuos diversos: Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Diaz de Santos.

Clark, R. (1992). *Marine Pollution*. Oxford: Clarendon Press.

Coastman Ecuador. (2013). *Ocupación de los diferentes ramales del Estero Salado Salado de Guayaquil y sus consecuencias*. Obtenido de <http://coastmanecuador.com/ocupacion-de-los-diferentes-ramales-del-estero-salado-salado-de-guayaquil-y-sus-consecuencias/>

Corey, G., Galvao, L., & Cassanha, A. (28 de Febrero de 2015). *Plomo*. Obtenido de Fuentes de Contaminación: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/eco/020751/020751-02.pdf>

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafleche, M. (2007). *Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications*. Québec: Science Direct.

Eisler, R. (2000). *Handbook of Chemical Risk Assessment, Hazard to Humans, Plants and Animal*. Florida: Lewis publishers.

EMAG. (1978). Recuperación del Estero Salado Plan de Trabajo. *Empresa Municipal Alcantarillado de Guayaquil*, 43.

EPA. (1996). Guía del ciudadano: El Lavado del Suelo. *Organismo para la Protección del Medio Ambiente (Estados Unidos)*, 3.

EPA. (Diciembre de 2010). *Cromo (VI) en el agua potable*. Obtenido de Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Cromo-VI-enelaguapotable_QAs.pdf

Escobar, B., Almendras, M.-L., & Wiertz, J. (2011). *Análisis y Comparación de Tecnologías de Remediación para suelos contaminados con Metales*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.

Fernández, L., Rojas, N., Roldán, T., Ramírez, M., Zegarra, H., Hernández, R., . . . Arce, J. (2006). Análisis físicos y químicos en suelo (pH). In *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados* (p. 19). Mexico D.F.: Instituto Mexicano del Petróleo.

Jimenez, D. (2012). *Cuantificación de Metales Pesados (Cadmio, Cromo, Niquel y Plomo) en Agua Superficial, Sedimentos y Organismos (Crassostrea Columbiensis) Ostion de Mangle en el Puente Portete del Estero Salado (Guayaquil)*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil - Facultad de Ciencias Naturales.

Khan, F. I., Husain, T., & Hejazi, R. (2004). *An overview and analysis of site remediation technologies*. Canada: Journal of Environmental Manage.

Kuffó, A. (2013). *Niveles de Cadmio, Cromo, Plomo, y su Bioacumulación por Mytella strigata Delimitado la zona Urbano-Marginal en el Estero Salado de Guayaquil*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil - Facultad de Ciencias Naturales.

León, I. (1995). *Comportamiento y Distribución de los metales pesados (Fe, Cu, Cd, Mn, Cr, Ni, Zn y Pb) en la Cuenca Baja y Pluma del Rio*

Manzanares (Cumaná – Venezuela). Trabajo de Grado M.S., Instituto de Oceanografía de Venezuela, Ciencias Marinas, Cumaná.

Lozano, W. (2012). Neutralización. En *Diseño de plantas de tratamiento de aguas residuales* (págs. 152 - 153). Bogotá: Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y del Medio Ambiente.

M.Sc. Serrano, R., & Ing. Muñoz, C. (2013). *Evaluación de las Técnicas de Compostaje y Landfarming para la Remediación del lecho marino contaminado del Estero Salado (Ramal B)*. Guayaquil: Facultad de Ingeniería Química Departamento de Petróleo y Petroquímica.

MAE. (26 de Septiembre de 2014). *MAE avanza en acciones concretas para remediación de Estero Salado*. Recuperado el 17 de Enero de 2015, de <http://www.ambiente.gob.ec/mae-avanza-en-acciones-concretas-para-remediacion-de-estero-salado/>

Monserate, B., & Medina, J. (2011). *Estudio de Condiciones Físicas, Químicas y Biológicas en la Zona Intermareal de Dos Sectores del Estero Salado con Diferente Desarrollo Urbano*. Guayaquil: Escuela Superior Politécnica del Litoral.

Municipio de Guayaquil. (2000). *Plan Integral para la Recuperación del Estero Salado*. Guayaquil: PIREs.

Olusegun, A. O., & Oluwafemi, A. S. (2012). *Evaluation of chelating agents for the removal of heavy metals from contaminated soil*. Nigeria: Society for Science and Nature.

Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., & Villar, S. (2014). Metales Pesados. En V. Miod, *Técnicas de Recuperación de Suelos Contaminados* (pág. 12).

Páez, M., Soriano, R., Torres, L., & Vásquez, N. (2014). *Factores que contaminan el Estero Salado de la Ciudad Guayaquil*. Guayaquil: Universidad Agraria del Ecuador.

Pain, D. (1995). Lead in the Environment. En D. J. Hoffman, A. Barnett, G. Rattner, A. Burton, & J. Cairns, *Handbook of Ecotoxicology* (pág. Capítulo 16). Jr. CRC press, Inc. .

Pizarro, A., & Medina, F. (1991). Evaluación de la contaminación en un ramal del Estero Salado (Puente 5 de Junio Puerto Marítimo) en base a la

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5), calculada por el método manométrico 1990. *Revista Tecnológica ESPOL*.

Quilodrán, B. (2002). *Síntesis y Caracterización de polímeros*.

Reglamento Ambiental 1215. (2001). *Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador*. Guayaquil: Decreto No. 1215.

Rodriguez Milord, D. (1991). *BVSDE*. Recuperado el 27 de Febrero de 2015, de Níquel - Fuentes de contaminación: <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/eco/031560/031560-02.pdf>

Romero, C., Pellerano, R., Acevedo, H., & Vázquez, F. (2006). *Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales*. Argentina: Universidad Nacional del Nordeste.

Rosas, H. (2001). *Estudio de la Contaminación por Metales Pesados en la Cuenca del Llobregat*. Universidad Politécnica de Catalunya.: Instituto de Ingeniería minera y Recursos Naturales.

Schulz-Baldes, M., Rehm, E., & Prause, B. (1983). *The Impact of Complexed Heavy Metals upon a wadden sea environment as tested by field experiments with the Bremerhaven caisson*. *Water Sci Technol* 18.

Serrano, R. (2012). *Alternativas de tratamiento para la remediación del lecho marino del Estero Salado*. Guayaquil: Universidad de Guayaquil.

The Japanese Society of Limnology. (2002). *Sediment quality criteria in use around the world*. Canada: The Japanese Society of Limnology.

TULSMA. (2002). *Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados*. Libro VI Anexo 2: MAE.

Urum, K., Pekdemir, T., & Gopur, M. (2003). Optimum conditions for washing of crude oil-contaminated soil with biosurfactant solutions. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 203 - 209.

Vahter, M., Berglung, M., Nermell, B., & Akesson, A. (1996). Bioavailability of Cadmium from Shellfish and Mixed Diet in women. *Toxicol Appl Pharm*, 332-341.

Valcárcel, M., & Gómez, A. (1988). *Técnicas analíticas de separación*.
Barcelona: Reverté S.A.

Volke, T. (2004). *Evaluación de Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados con Metales*. México: SEMARNAT.

WHO. (1989). *Environmental Health Criteria 135: Cadmium - Environmental Aspects*. World Health Organization Geneva.

World Health Organization Geneva (WHO). (1989). *Lead-Environmental Aspects*. Environmental Health Criteria 85.