



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA
CONSTRUCCIÓN**

**CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO
AMBIENTE**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERA GEÓGRAFA Y DEL MEDIO AMBIENTE**

**TEMA: “TECNOSOL ELABORADO CON NANOPARTÍCULAS A
PROTOTIPO DE LABORATORIO, PARA RETENER METALES
PESADOS EN RELAVES MINEROS”**

AUTOR: CAPA MORENO, CARMEN JACQUELINE

DIRECTOR: Ing. BOLAÑOS GUERRÓN, DARÍO ROBERTO PhD

SANGOLQUÍ

2019



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“TECNOSOL ELABORADO CON NANOPARTÍCULAS A PROTOTIPO DE LABORATORIO, PARA RETENER METALES PESADOS EN RELAVES MINEROS”** realizado por la señorita **CARMEN JACQUELINE CAPA MORENO**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a la señorita **CARMEN JACQUELINE CAPA MORENO** para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 30 de abril de 2019

Atentamente,

Ing. Darío Bolaños Ph.D.

Director del Proyecto de Titulación.



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

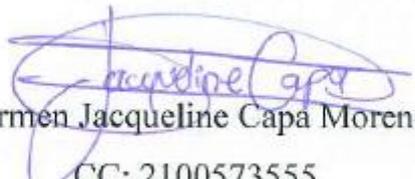
CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **CARMEN JACQUELINE CAPA MORENO**, con cédula de identidad N° 210057355-5, declaro que este trabajo de titulación **“TECNOSOL ELABORADO CON NANOPARTÍCULAS A PROTOTIPO DE LABORATORIO, PARA RETENER METALES PESADOS EN RELAVES MINEROS”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 30 de abril de 2019


Carmen Jacqueline Capa Moreno
CC: 2100573555



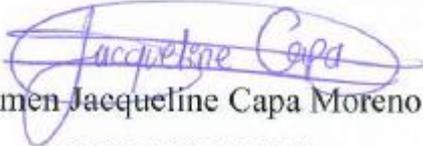
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN

CARRERA DE INGENIERÍA GEOGRÁFICA Y DEL MEDIO AMBIENTE

AUTORIZACIÓN

Yo, **CARMEN JACQUELINE CAPA MORENO**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“TECNOSOL ELABORADO CON NANOPARTÍCULAS A PROTOTIPO DE LABORATORIO, PARA RETENER METALES PESADOS EN RELAVES MINEROS”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 30 de abril de 2019


Carmén Jacqueline Capa Moreno
CC: 2100573555

DEDICATORIA

A Dios.

Por haberme dado la tranquilidad, paciencia, tolerancia, perseverancia y sabiduría para llegar hasta este punto de lograr una de mis metas.

A mi madre Blanca.

Por brindarme su apoyo incondicional, por sus valores que han hecho que sea una persona de bien y por su valentía mostrada para seguir adelante.

A mis familiares.

A mis hermanas Mary y Noralma por brindarme sus palabras de aliento, a mis primas Mirian y Mercy por escucharme y manifestar siempre su apoyo.

A mis amigos.

Por ser esa fuente de energía y ese impulso que me permitió avanzar, gracias a Ligia, Daniel, Aracely, Lenin, Fernando y Milton por su apoyo en los buenos y malos momentos.

A Francisco.

Una persona especial en mi vida y de la cual me llevo los mejores recuerdos compartidos. Tu partida inesperada de este mundo me causó una gran tristeza, pero al mismo tiempo me dio la fuerza para concretar este trabajo y simplemente vivir cada minuto.

AGRADECIMIENTO

A mi familia por ser el motor y el apoyo en mis decisiones, en especial a mis dos sobrinos, Katherine y Sebastián, que son mi inspiración y mi alegría.

Al Director del CENCINAT, Luis Cumbal, por abrirme las puertas y permitirme trabajar en su laboratorio y por ser un ejemplo de persona que ama la ciencia y la investigación, y me involucró a formar parte de ello.

A mis amigas del CENCINAT: Daniela, Cinthya, Geovanna, Ambar, Carina, Erika, Valentina, Anita, Nathalie y Eli por su amistad, por su tiempo y conocimientos transmitidos; a Carina Stael, analista del laboratorio, por su paciencia y ser guía en resolver mis dudas. A Johanna, a Erika por ayudarme en los últimos ensayos experimentales, a la Ing. Karla Vizuite y al Ing. Alexis Debut PhD por colaborarme en los análisis de microscopía y caracterización de nanomateriales.

A mi director de tesis, Darío Bolaños, por darme la oportunidad de formar parte de este proyecto, en el cual conocí a grandes personas y adquirí nuevos conocimientos, nuevas técnicas, y sobre todo logré ser más disciplinada y tolerante al trabajar en equipo.

A todos mis amigos y amigas que juntos recorrimos el gran camino universitario, estuvimos brindándonos mutuo apoyo en cualquier circunstancia, siempre juntos en nuestros malos y buenos momentos; ha sido tan maravilloso encontrarlos y que formen parte de mi vida y aprender de cada uno, sin duda mis mejores experiencias han sido junto a ustedes.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	ii
AUTORIZACIÓN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I.....	1
1. GENERALIDADES	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Planteamiento del problema	3
1.3 Justificación e importancia	4
1.4 Objetivos.....	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos.....	4
1.5 Hipótesis	5
CAPÍTULO II	6
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Minería en el Ecuador.....	6
2.2 Relaves o residuos mineros	6
2.3 Metales pesados	7

2.4	Tecnosoles	7
2.5	Nanopartículas multicomponente con química verde	8
2.6	Caracterización física del suelo	9
2.7	Caracterización química del suelo	9
2.7.1	Digestión secuencial del suelo para analizar metales pesados	9
2.7.2	Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	10
2.7.3	Carbonatos.....	10
2.8	Isotermas de adsorción	10
2.9	Cinética de adsorción.....	11
CAPÍTULO III		12
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	12
3.1	Descripción del área de estudio	12
3.2	Muestreo de suelos y relaves	14
3.3	Protocolos utilizados en la caracterización física del suelo.....	16
3.3.1	Humedad	16
3.3.2	Granulométrico.....	16
3.3.3	Límite líquido y límite plástico	16
3.3.4	Conductividad eléctrica.....	17
3.3.5	Contenido de materia orgánica.....	17
3.4	Protocolos utilizados en la caracterización química del suelo	18
3.4.1	Digestión secuencial.....	18
3.4.2	Espectrometría de energía dispersa (EDS).....	20
3.4.3	pH.....	20
3.4.4	Capacidad de intercambio catiónico	20
3.4.5	Macrometales	21
3.4.6	Carbonatos.....	21

3.5	Caracterización química del relave.....	22
3.6	Preparación de extracto de cáscara de naranja	22
3.7	Síntesis de nanopartículas.....	24
3.8	Caracterización de nanopartículas	25
3.8.1	Análisis microscópico	25
3.8.2	Análisis químico.....	25
3.9	Ensayo en lotes de Tecnosoles con relave.....	25
3.10	Prueba de retención empleando Tecnosoles en columnas.....	26
3.11	Análisis estadístico	29
3.12	Ensayo cinético de adsorción de metales pesados.....	29
3.13	Isotermas de adsorción en Tecnosoles.....	30
CAPÍTULO IV.....		32
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1	Caracterización físico-químico del suelo	32
4.1.1	Caracterización física	32
4.1.2	Caracterización química.....	35
4.2	Análisis químico del relave minero	40
4.2.1	Caracterización química.....	40
4.3	Caracterización de nanopartículas	41
4.3.1	Análisis microscópico	41
4.3.2	Análisis químico.....	42
4.4	Ensayo en lotes de Tecnosoles con relave.....	43
4.5	Prueba de retención empleando Tecnosoles en columnas.....	44
4.6	Análisis estadístico	47
4.7	Ensayo cinético de adsorción de metales pesados.....	49
4.8	Isotermas de adsorción en Tecnosoles.....	53

CAPÍTULO V	57
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
5.1 Conclusiones.....	57
5.2 Recomendaciones	58
REFERENCIAS	59



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Composición de cada Tecnosol para el ensayo experimental</i>	26
Tabla 2 <i>Estructura de cada tratamiento compuesto por dosis y volumen</i>	28
Tabla 3 <i>Resumen de los parámetros físicos entre el suelo S001 y S002</i>	32
Tabla 4 <i>Determinación de granulometría para el suelo S001 y S002</i>	33
Tabla 5 <i>Concentraciones de metales pesados medidos en las diferentes fracciones</i>	36
Tabla 6 <i>Macrometales encontrados en el análisis EDS</i>	38
Tabla 7 <i>Parámetros químicos del suelo</i>	39
Tabla 8 <i>Macrometales o cationes intercambiables presentes en el suelo</i>	39
Tabla 9 <i>Metales pesados contenidos en las piscinas de relave</i>	40
Tabla 10 <i>Concentraciones de metales empleando 10 g de adsorbente a 17 horas</i>	43
Tabla 11 <i>Porcentajes de retención de los adsorbentes después de 17 horas</i>	43
Tabla 12 <i>Concentraciones finales de metales luego del contacto de relave con 2 g de Tecnosol</i>	44
Tabla 13 <i>Porcentajes de retención de los metales</i>	45
Tabla 14 <i>Concentraciones finales después del contacto del relave con 10 g de Tecnosol</i>	46
Tabla 15 <i>Porcentajes de remoción de cada metal pesado respecto al tratamiento</i>	46
Tabla 16 <i>Coefficientes de correlación (R^2) en ajustes de modelos cinéticos a 45 minutos</i>	51
Tabla 17 <i>Datos experimentales para el ajuste de las isotermas</i>	53
Tabla 18 <i>Comparación de Tecnosoles en columnas y por velocidad de agitación</i>	55
Tabla 19 <i>Porcentajes de remoción al 3% de NPs+97% de suelo en columna y agitación</i>	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de ubicación de las zonas de estudio	13
Figura 2. Relavera N°1. Agosto, 2018	14
Figura 3. Relavera N°2. Octubre, 2018.....	14
Figura 4. Mapa de ubicación de los puntos muestreados en Zaruma-Portovelo-Catamayo ...	15
Figura 5. Equipo copa de casa grande para el límite líquido	17
Figura 6. Cáscara de naranja seca, molida y puesta en maceración.....	23
Figura 7. Extracto sonicado, filtrado y concentrado en el rotavapor	23
Figura 8. Extracto liofilizado	24
Figura 9. Adición de nitrógeno y formación de NPs	24
Figura 10. Prueba de retención con 2 g de Tecnosol	27
Figura 11. Prueba de retención con 10 g de Tecnosol	29
Figura 12. Cantidad de grava, arena y finos que hay en el suelo S001 y S002	34
Figura 13. Triángulo de clasificación de suelos Fuente: adaptado de USDA (1999).....	34
Figura 14. Curva granulométrica de cada suelo según el tamaño de las partículas	35
Figura 15. Concentración de Cadmio presente en ambos suelos	37
Figura 16. Concentración de Plomo presente en ambos suelos	37
Figura 17. Imagen EDS del suelo S001	38
Figura 18. Imagen EDS del suelo S002	38
Figura 19. Imagen TEM de NPs multicomponente Fe/FeS	41
Figura 20. Nanopartículas multicomponente de Fe/FeS en imágenes SEM.....	41
Figura 21. Bandas de absorción UV del extracto de cáscara de naranja.....	42
Figura 22. Absorbancia Visible del extracto de cáscara de naranja.....	42
Figura 23. Prueba Tukey de Cu.....	47
Figura 24. Prueba Tukey de Cd.....	48
Figura 25. Prueba Tukey de Zn.....	48
Figura 26. Prueba Tukey de Pb.....	48
Figura 27. Prueba Tukey de Cr	49
Figura 28. Prueba Tukey de As.....	49
Figura 29. Remoción media de metales a 45 minutos	49
Figura 30. Rendimiento de adsorción de metales pesados a 45 minutos	50

Figura 31. Capacidad de adsorción de metales en 10 g de adsorbente	51
Figura 32. Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	52
Figura 33. Modelo cinético de primer orden para la adsorción de zinc	52
Figura 34. Ajuste lineal de los modelos (a) Langmuir y (b) Freundlich.....	54



RESUMEN

Este estudio evalúa el comportamiento de retención de metales pesados empleando Tecnosoles combinado con nanopartículas multicomponente, para recuperar aguas contaminadas de relaves en el Cantón Portovelo, sureste de la provincia de El Oro. La caracterización de la piscina de relave muestra que las concentraciones de metales pesados (Cu, Cd, Pb y Zn) superan los límites máximos permisibles de descarga a un cuerpo de agua dulce. Para el tratamiento de relaves se formaron Tecnosoles con suelo arcilloso abundante en óxidos de hierro más nanopartículas sintetizadas con extracto de cáscara de naranja, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 y NaBH_4 . Estas nanopartículas multicomponente Fe/FeS se caracterizan por ser de valencia cero, mediante microscopía electrónica se determinaron que son esféricas con una mínima aglomeración y tamaño de 20 a 50 nm. Se prepararon Tecnosoles con distintos porcentajes de nanopartículas 0,5%, 1% y 3%. Pero el Tecnosol más eficiente tiene 3% nanopartículas+97% suelo en contacto con 200 mL de relave, alcanzando el 70% de remoción media con prototipos de columnas. Sin embargo, con velocidad de 40 rpm la remoción media alcanza el 80% en 6 minutos y al llegar a 30 minutos se obtiene el 90% de remoción media de metales pesados. En la cinética, los Tecnosoles se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden y en las isotermas de adsorción al modelo de Langmuir, alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 4,67 mg/g.

PALABRAS CLAVE:

- **TECNOsoles**
- **CÁSCARA DE NARANJA**
- **NANOPARTÍCULAS Fe/FeS**
- **RELAVES MINEROS**

ABSTRACT

This study evaluates the behavior of retention of heavy metals using Technosols combined with multicomponent nanoparticles, to recover contaminated tailings waters in the Canton Portovelo, southeast of the province of El Oro. The characterization of the tailings pool shows that the concentrations of heavy metals (Cu, Cd, Pb and Zn) exceed the maximum permissible discharge limits for freshwater systems. For the treatment of tailings, Tecnosols were elaborated with clay soil rich in iron oxides and nanoparticles synthesized with orange peel extract, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 y NaBH_4 . These Fe/FeS multicomponent nanoparticles are characterized by being of zero valence, by electron microscopy they were determined to be spherical with minimal agglomeration and size from 20 to 50 nm. Tecnosols were prepared with different percentages of nanoparticles 0,5%, 1% and 3%. But the most efficient Tecnosol has 3% nanoparticles+97% soil in contact with 200 mL of tailings, reaching 70% of average removal with prototypes of columns. However, with a speed of 40 rpm the average removal reaches 80% in 6 minutes and over 30 minutes, 90% average removal of heavy metals is obtained. In the kinetics, the Tecnosols were adjusted to the pseudo second order model and in the adsorption isotherms to the Langmuir model, reaching a maximum adsorption capacity of 4.67 mg/g.

KEYWORDS:

- **TECHNOSOLS**
- **ORANGE PEEL**
- **Fe/FeS NANOPARTICLES**
- **MINING TAILINGS**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1 Antecedentes

Dentro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) que enmarcan el presente proyecto está el objetivo 6, el cual se refiere a la calidad, acceso y saneamiento del agua; a la protección de este recurso y a recuperarlo con tecnologías de tratamiento. Otro ODS es el objetivo 12, que trata sobre la gestión eficiente de los recursos naturales, su eliminación de desechos tóxicos y contaminantes, de igual manera abarca el concepto de reciclar, reducir los desechos y lograr un consumo sostenible (Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, 2018).

A más de los ODS, el proyecto está vinculado con los objetivos del Plan Nacional de Desarrollo-Toda una Vida, tomando como referencia el objetivo 3, el mismo que garantiza los derechos de la naturaleza para las actuales y futuras generaciones, intervienen temas de gestión de responsabilidad y conservación a los recursos naturales; minimización de los impactos negativos; implementación de políticas y normas eficientes para regular y controlar las actividades humanas. Finalmente, el objetivo 6 consiste en la implantación de programas de vivienda, trabajo y seguridad social en la parte rural; manejo sostenible de servicios ambientales y recursos naturales (Senplades, 2017).

A pesar de todo, la minería de oro artesanal y en pequeña escala (ASGM), produce entre el 10% y el 15% del oro extraído en el mundo, suministrando ingresos para muchas comunidades empobrecidas. En Ecuador, la economía extractiva formal se ha basado principalmente en el desarrollo de recursos petrolíferos, sin embargo, la ASGM está bien posesionada en el país

llegando a ser una actividad económica central entre las personas durante cientos de años. La ASGM tiene cuatro demarcaciones, el más grande y más activo es el distrito de Portovelo-Zaruma, en la cuenca del río Puyango-Tumbes. Pero con el tiempo ha ido evolucionando y transformándose significativamente (Adler et al., 2013).

La extensa extracción de oro se concentra en la mina de Portovelo, ubicada en la parte alta de la provincia de El Oro, donde más de 20000 personas dependen directa o indirectamente de actividades artesanales y de extracción de oro en pequeña escala (González et al., 2011). A pesar de brindar oportunidades económicas a la gente de los cantones Portovelo y Zaruma, la extracción de minerales ha provocado una variedad de impactos negativos. Entre ellos, la degradación de la calidad del agua y sus ecosistemas, siendo los siguientes factores reductores de la calidad del agua: contaminación causada por la escorrentía de desechos mineros de pilas de relaves; contaminación causada por el vertido ilegal de desechos mineros en ríos, arroyos y otros sistemas de agua; drenaje gradual de contaminantes causado por sitios de manejo de desechos mal sellados; y aumento en la erosión del suelo (Adler et al., 2013).

Las descargas de relaves procesados a los ríos Amarillo y Calera ocasionan uno de los problemas más preocupantes, pues el efecto ecológico de estas descargas es drástico (Tarras-Wahlberg, 2002). El río Calera, aguas abajo de la zona minera, es un río muerto sin peces ni invertebrados, mientras que en el río Amarillo su fauna es muy disminuida. Además, los invertebrados acuáticos no existen a más de 20 km después de la unión de los dos ríos. Más aguas abajo, retorna a existir algo de vida, aunque la fauna de invertebrados aún se encuentra severamente reducida hasta 160 km aguas abajo de la zona minera, dentro del territorio peruano (Tarras-Wahlberg, 2002).

Se presentan estudios previos al tratamiento de suelos y aguas contaminadas empleando alternativas económicas y eficientes, como el de Calvopiña y Vilela (2017), que analizaron la Presa Propósito Múltiple Chone (PPMCH) diseñando Tecnosoles a nivel de laboratorio para lograr disminuir los niveles de fosfatos en el agua de la presa. El presente trabajo de titulación es una etapa del proyecto “Empleo de Tecnosoles, elaborados con residuos no peligrosos, en combinación con nanopartículas para recuperar suelos y aguas contaminadas por actividades de explotación minera”, el mismo que se continúa ejecutando por fases en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT), dirigido por el Ing. Luis Cumbal, PhD y con el apoyo del Ing. Darío Bolaños, PhD (Cumbal & Bolaños, 2015).

El proyecto que se continúa trabajando por fases cuenta con resultados de la biosíntesis de nanopartículas multicomponente mediante el extracto de cáscara de naranja *Citrus sinensis* para inmovilizar metales pesados en aguas contaminadas (López, 2017). Luego el de Paz (2018), que trata de la inmovilización de metales pesados presentes en relave líquido de minería empleando Tecnosoles, a nivel de laboratorio. Por último, se realizó un modelo de la retención de arsénico, por medio de la aplicación de Tecnosoles en conjunto con nanopartículas, en aguas provenientes de minería en los cantones Portovelo y Zaruma (Sánchez, 2017).

En base a los resultados de López (2017) y Paz (2018), se elaborarán Tecnosoles que se usarán en relaves para experimentar el comportamiento de retención de metales pesados, aclarando que se trabajarán con relaves sin alterar el pH, y se pasará en un prototipo de columnas a escala de laboratorio, para finalmente proveer la información previo a escalar a campo.

1.2 Planteamiento del problema

A partir del año 2001, la contaminación relacionada con la minería a los ríos Calera y Amarillo estuvo dado por el drenaje ácido de la mina con altas concentraciones de Cu, Cd y Zn; además del Hg que es derivado del proceso de amalgamación, filtración y quema; y también presentan contaminación las altas cargas de sedimentos suspendidos derivados de las plantas procesadoras de minerales (Appleton, Williams, Orbea, & Carrasco, 2001). Durante los últimos cinco años, las autoridades ecuatorianas han tratado de abordar las preocupaciones relacionadas con la minería de oro artesanal y en pequeña escala, en respuesta a una expansión del sector de minería de oro artesanal y a los impactos relacionados (Adler et al., 2013).

Poco a poco se ha incrementado el sector de recursos minerales mientras que las reservas petroleras ecuatorianas han disminuido, se estima que más de 100 plantas procesadoras operan en la región de Portovelo-Zaruma y producen aproximadamente nueve toneladas de oro anualmente (Adler et al., 2013). Todos estos centros de procesamiento usan mercurio, cianuro de sodio o ambos para extraer oro, provocando una variedad de impactos negativos, entre ellos la degradación de la tierra, la erosión del suelo, la pérdida de biodiversidad y la acumulación de carbono (Ahirwal & Maiti, 2018). Sin embargo, uno de los más importantes es la degradación de la calidad del agua producida por la descarga de relaves a cuerpos de agua (Adler et al., 2013). Las fuentes específicas de los contaminantes están en las descargas directas o indirectas a los ríos, resultado de ello es que en ciertos tramos no existe vida, y en algunos

lugares se presencia una mala calidad del agua para su consumo o riego (Ministerio de Energía y Minas del Ecuador, 1999).

En función de que el proyecto base es el desarrollo de una nueva técnica, existe falta de información dentro del proyecto de investigación para pasar de la fase de laboratorio a campo, por esta razón, se necesita proporcionar la información sobre Tecnosoles con relave sin alterar las condiciones naturales de pH y temperatura, previo a escalar a campo.

1.3 Justificación e importancia

La principal causa de los conflictos ambientales mineros en el país, se debe a que las operaciones extractivas ligadas con la minería sobre todo en el ámbito artesanal, generan altos niveles de contaminación ambiental y no son controlados en su totalidad, hay casos, por no decir todos, que no consideran planes de mitigación ambiental. Otros, muy pocos consideran planes de remediación del área al finalizar la actividad minera (Parra, 2009).

Es importante la ejecución de este proyecto porque proporcionará datos para el siguiente avance que es la aplicación en campo, además de contribuir con la conservación ambiental empleando una tecnología para descontaminar aguas y suelos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento de retención de metales pesados empleando Tecnosoles combinado con nanopartículas multicomponente a nivel prototipo de laboratorio, para recuperar aguas contaminadas por relaves mineros en el Cantón Portovelo.

1.4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar el agua de relave obtenida en Portovelo midiendo la concentración de metales pesados, mediante el uso del espectrómetro de absorción atómica.
- Evaluar el comportamiento de retención de metales pesados (Cu, Pb, Cd, Zn, Cr y As) empleando isothermas de adsorción para determinar el rendimiento de los Tecnosoles.
- Comparar el comportamiento del Tecnosol elaborado en el presente estudio y en estudios anteriores.

1.5 Hipótesis

El Tecnosol elaborado a partir de la proporción suelo-nanopartículas multicomponente y diseñado a prototipo de laboratorio, retiene sobre el 60% la concentración de Cu, Pb, Cd, Zn, Cr y As contenidos en relaves del Cantón Portovelo.



CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Minería en el Ecuador

La fiebre del oro en el sur de Ecuador comenzó a principios de la década de 1980 cuando los mineros artesanales empezaron a trabajar minas antiguas en el área de Portovelo-Zaruma. Alrededor de la misma década de los 80, se desarrolló el área minera de Ponce Enríquez por mineros artesanales y más de 2000 personas viven en estos asentamientos mineros. De igual manera se redescubrieron los depósitos de oro de Nambija, en donde hasta 20000 personas se involucraron en procesos de minería (Appleton, Williams, Orbea, & Carrasco, 2001).

2.2 Relaves o residuos mineros

En el 2015, un depósito comunal de relaves en las afueras de Portovelo, financiado por Ecuador Estratégico y administrado por el GAD El Oro, fue pensado como un paso importante hacia la mitigación del vertido ilegal de relaves en los ríos. El estanque de relaves comunales, consiste en un valle abierto, cerrado por una enorme pared de arena (material rocoso). Los mineros entregan los relaves en camiones, los transportan descubiertos (causando contaminación del aire en su camino) y se deshacen del material en este valle después de registrar su peso. Es importante la financiación del estanque de relaves comunales, pero la infraestructura pública en Zaruma y Portovelo es pobre, especialmente en Portovelo, sin correlación con la riqueza que se genera a partir de estos cantones. También se ha planteado un

parque industrial con un ducto para relaves de las plantas de procesamiento, cerca del estanque de relaves comunales (Frækaland , 2018).

2.3 Metales pesados

Los metales pesados son los elementos que tienen una gravedad específica superior a 5 g/cm^3 y tienen el potencial de desencadenar una toxicidad severa en los seres humanos, incluso si se ingiere dosis muy bajas. Los metales más tóxicos reportados hasta ahora son Hg, Pb, As y Cd (Khan, Ismail, Gong, Akhtar, & Hussain, 2018). Los metales pesados se consideran los principales contaminantes antropogénicos en los ambientes costeros y marinos de todo el mundo. Suponen una grave amenaza para la salud humana, los ecosistemas naturales y los organismos vivos debido a su toxicidad, persistencia y características de bioacumulación (Sreenivasulu et al., 2018).

En las plantas de beneficio del sector de Portovelo se extrae oro y plata, conjuntamente de este proceso se generan metales pesados por ejemplo cobre, germanio e indio, los cuales se descargan a piscinas de relave, ubicadas a lo largo de los ríos Amarillo y Calera, adicionalmente metales como cromo, plomo, cadmio, zinc y arsénico generados por las mismas plantas sobrepasan los valores de la norma TULSMA y se encuentran dentro de la categoría muy tóxicos (Guerrero, 2013).

2.4 Tecnosoles

Los Tecnosoles han emergido como un nuevo grupo de referencia de suelos y fue incluido por la Unión Internacional de Suelos (IUSS) en la Base Mundial de Referencia para Recursos de Suelos en la edición de 2006 (Macía et al., 2014). Los Tecnosoles son un nuevo grupo de suelos fuertemente influenciados por la actividad técnica hecha por el hombre. Además, podrían elaborarse a partir de desechos y emplearse en la regeneración de suelos degradados o contaminados. De manera que estos materiales ya no se consideran residuos y se genera un producto de valor agregado. A pesar de su novedad como grupo de referencia de suelos, los Tecnosoles han despertado interés en algunos campos de investigación y de hecho ha aumentado la cantidad de artículos publicados durante los últimos cinco años (Macía et al., 2014).

2.5 Nanopartículas multicomponente con química verde

Las "nanopartículas" son partículas con un diámetro menor de aproximadamente 100 nanómetros (nm). Recientemente, la academia y la industria han hecho avances significativos en la fabricación de partículas muy pequeñas. En algunos casos, los tamaños de las partículas son cercanos o inferiores a un nanómetro (Estados Unidos Patente n° US 7709411 B2, 2010). Zhou et al (2010), indica que parte del problema con la formación de nanopartículas multicomponente es que los métodos convencionales utilizados para formar partículas de tamaño nanométrico se realizan a temperaturas relativamente bajas ya que las altas temperaturas pueden provocar que las nanopartículas se aglomeren indeseablemente para formar partículas más grandes. Desafortunadamente, a temperaturas tan bajas, se da la formación de partículas de un solo componente.

La síntesis de nanopartículas metálicas que utilizan extractos de plantas es rentable y, por lo tanto, puede utilizarse como una alternativa económica y valiosa para la producción a gran escala de nanopartículas. Los extractos de plantas pueden actuar como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de nanopartículas. Por lo tanto, se afirma que los desechos del procesamiento de la fruta contienen valiosos nutrientes y biomasa, que se pueden convertir en desechos derivados de productos de valor agregado como los extractos antioxidantes naturales que se considera una opción prometedora desde una perspectiva económica y ambiental (Kumar, Ankamwar, Karmakar, Halder, & Das, 2018; Ozturk, Parkinson, & Gonzalez, 2018).

En particular, las cáscaras tienen una concentración mayor de compuestos fenólicos y mayor potencial antioxidante en comparación a las pulpas de fruta. Por lo tanto, se considera que, la cáscara de los cítricos es la fuente más rica de compuestos fenólicos bioactivos, especialmente los flavonoides con un contenido de polifenol mayor en comparación con las partes comestibles (Safdar et al., 2017). El extracto de té verde es uno de los agentes reductores más importantes utilizados para la producción de diversas nanopartículas (NPs) de metales y óxidos metálicos. El té verde es muy rico en nutrientes y contiene importantes antioxidantes conocidos como polifenoles (Karade et al., 2018).

Además del té verde se usa la hierba de limón para la síntesis de nanopartículas de oro, también es utilizada la hoja de aloe vera, hoja de Neem, extracto de hoja de *Tamarindus indica*, extracto de hoja de *Murraya koenigi* para la síntesis de nanopartículas de oro y plata, extracto de hoja de *Piper betle*, extracto de hoja de *Plumbago zeylanica* y para la síntesis de Ag y

nanopartículas de Au utilizan el extracto de flor de *Neolamarckia cadamba* (Kumar et al., 2018).

2.6 Caracterización física del suelo

El contenido de humedad del suelo va de la mano con el principal componente del suelo que es el agua, además de la presencia de sustancias minerales, oxígeno y dióxido de carbono en disolución. La fase gaseosa está formada por aire en los suelos y el contenido de humedad va a depender de los poros que pueden estar ocupados por agua o aire (Volke, Velasco, & De la Rosa, 2005). Otro parámetro para analizar el suelo es el límite líquido que es el contenido mínimo de humedad del suelo en el cual comienza a deformarse bajo su propio peso. Mientras que el límite plástico se define como el contenido de humedad donde se igualan las fuerzas de cohesión y adhesión, llegando a determinarse como el límite máximo de humedad (Jaramillo, 2002).

El contenido orgánico en el suelo por el método de calcinación establece el contenido total de materia orgánica que posee el suelo, además se llegan a conseguir valores más altos en el contenido de materia orgánica del suelo, porque se desintegran todas las formas de carbono orgánico presentes en la muestra (Jaramillo, 2002). El siguiente parámetro que se analizará es la conductividad eléctrica (CE), la misma que indica la presencia de sales en el suelo, al haber exceso de salinidad, las plantas hacen un mayor esfuerzo para extraer agua del suelo (Castellanos, 2013). En general, el contenido de sales controla el potencial osmótico de la solución del suelo además del recurso de agua para las plantas (Jaramillo, 2002).

2.7 Caracterización química del suelo

2.7.1 Digestión secuencial del suelo para analizar metales pesados

Se han realizado muy pocos estudios para evaluar la especiación de metales particulados, es decir, la partición entre las diversas formas en que podrían existir. La suposición de que la concentración total de metales puede evaluar los efectos potenciales de la contaminación en sedimentos, es ilógica, pues no todas las formas de un metal tienen un impacto igual en el medio ambiente (Tessier, Campbell, & Bisson, 1979).

El material sólido se puede dividir en fracciones específicas, las mismas que se pueden extraer de forma selectiva mediante el uso de reactivos apropiados. Se han propuesto algunos procedimientos experimentales, entre ellos están los métodos diseñados para efectuar

únicamente la separación entre metales residuales y no residuales, y los métodos más elaborados respecto al uso de extracciones secuenciales. El uso de extracciones secuenciales, aunque requiere más tiempo, proporciona información detallada sobre el origen, el modo de ocurrencia, la disponibilidad biológica y fisicoquímica, la movilización y el transporte de metales traza como Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe y Mn (Tessier et al., 1979).

2.7.2 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Es una expresión del número de sitios de absorción de cationes por unidad de peso del suelo. La CIC está relacionada con la cantidad total de nutrientes y con el hidrógeno intercambiable que ayuda a la acidez del suelo, de tal manera que provoca un efecto especial en las características del suelo (Villarroel, 1988). Los cationes más importantes que participan en los procesos de intercambio catiónico son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ (bases del suelo); en suelos ácidos según el pH, el Al^{3+} juega un papel importante en el complejo de intercambio catiónico del suelo, formando junto con el H^+ , la acidez intercambiable del mismo (Jaramillo, 2002).

2.7.3 Carbonatos

La composición química de estos minerales pertenece a sales derivadas del ácido carbónico (H_2CO_3), entre los más comunes se encuentra la calcita (CaCO_3) y la dolomita ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) (Jaramillo, 2002). Generalmente el contenido de carbonatos se da en suelos de regiones áridas y semiáridas, también se conoce que la presencia de estas sales, incrementan el pH del suelo y reducen la disponibilidad de ciertos elementos, en especial los micronutrientes como Fe, Zn y en otros Mn y Cu (Castellanos, 2013).

2.8 Isotermas de adsorción

Se aplican modelos de isotermas de adsorción para examinar la relación entre las concentraciones de adsorbato y adsorbente en equilibrio. Los modelos más comunes que se aplican son de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir se aplica principalmente al modelo de adsorción monocapa en superficies homogéneas y energéticamente uniformes y se puede expresar en forma de la ecuación (1) (Pandiarajan, Kamaraj, Vasudevan, & Vasudevan, 2018).

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_a q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Ecuación (1)}$$

En la ecuación anterior, K_a ($L\ mg^{-1}$) representa la constante de adsorción de equilibrio de Langmuir, es decir, la energía de sorción y q_m ($mg\ g^{-1}$) es la capacidad máxima de sorción de Langmuir, es decir q_{max} (cantidad máxima de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente).

El modelo de isoterma de Freundlich se emplea ampliamente para determinar la intensidad de adsorción de las superficies de adsorbato con una distribución de energía no uniforme. La forma linealizada de la ecuación de Freundlich se expresa en la ecuación (2):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde n representa la constante de Freundlich y está relacionada con la intensidad de la adsorción y representa la heterogeneidad en el sistema de adsorción. K_F ($L\ mg^{-1}$) es la constante de adsorción de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción. Una gráfica de $\log q_e$ contra $\log C_e$ da una línea recta con una pendiente de $1/n$ y una intersección de K_F (Pandiarajan et al., 2018).

2.9 Cinética de adsorción

La cinética describe la tasa de adsorción de solutos que, a su vez, controla el tiempo de residencia de la adsorción de sorbato en la interfaz sólido-solución. Por lo tanto, es importante poder predecir la velocidad a la que se elimina el contaminante de las soluciones acuosas para diseñar plantas de tratamiento de sorción apropiadas. Para desarrollar cinéticas de sorción, se requiere un conocimiento de la ley de velocidad que describe el sistema de sorción (Ho & McKay, 1999).

Comúnmente se han usado dos tipos de ecuaciones para representar la cinética. El primero, corresponde a un proceso controlado por difusión, que es la ecuación de difusión intraparticular, junto con tratamientos más elaborados propuestos recientemente. El segundo asume que el proceso está controlado por la reacción de adsorción en la interfaz líquido-sólido en el adsorbente. En general, se usan y comparan dos tipos de cinética, las leyes de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden. La cinética de pseudo primer orden fue propuesta por Lagergren (denominada por K_1) a finales del siglo XIX. La cinética de pseudo segundo orden (denotada por K_2) se introdujo a mediados de los años 80 (Simonin, 2016).

CAPÍTULO III

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Descripción del área de estudio

Los cantones Zaruma y Portovelo están ubicados al sureste de la provincia de El Oro, limita al norte con la provincia de Azuay, sureste con la provincia de Loja y al oeste con el cantón Piñas, Atahualpa y Chilla. Otra zona de estudio es la parroquia Guayquichuma, perteneciente al cantón Catamayo, provincia de Loja (ver figura 1). Los suelos más representativos del cantón Portovelo son de tipo arcilloso, arenoso y rocoso; mientras que en Zaruma, los suelos son de textura fina, están formados con arcillas y en menor proporción limos. La mayor parte de los suelos de la parroquia Guayquichuma están degradados por las actividades antrópicas siendo un problema notable la presencia de la minería, por la cual se evidencian pozos de cobre y oro. El clima de estas zonas es cálido húmedo y húmedo subtropical (GAD del Cantón Catamayo, 2012; PDOT de la parroquia Guayquichuma, 2015; PDOT del Cantón Portovelo, 2014; PDOT del Cantón Zaruma, 2014).

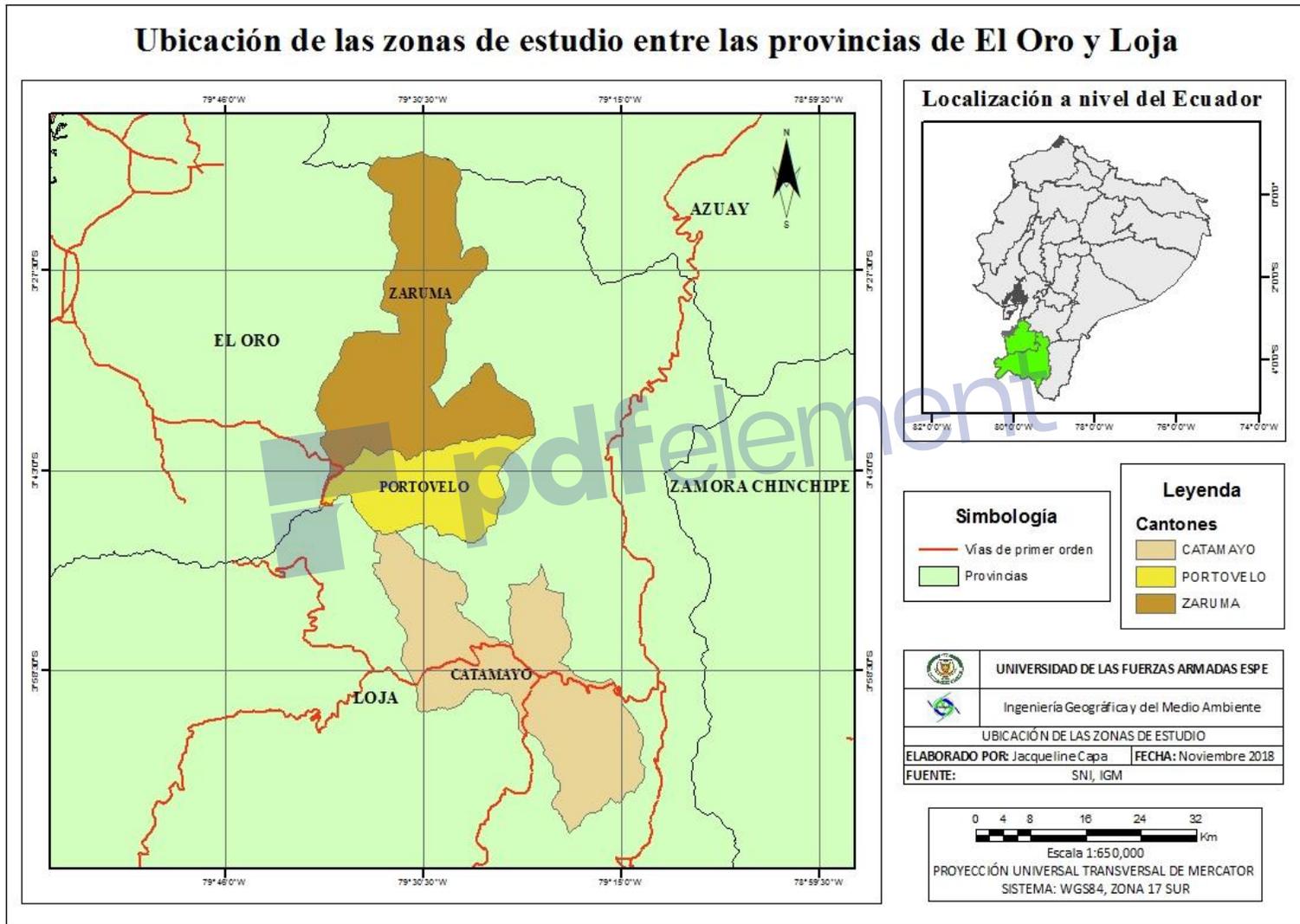


Figura 1. Mapa de ubicación de las zonas de estudio

3.2 Muestreo de suelos y relaves

El relave se recolectó de dos piscinas diferentes ubicadas dentro de la Planta de Beneficio Santa Mónica en Portovelo, la relavera N°1 (ver figura 2) y la relavera N°2 (ver figura 3), luego se guardaron aproximadamente 10 galones de muestra en canecas previamente lavadas y se añadieron algunas gotas de ácido nítrico para ayudar a preservar la muestra.



Figura 2. Relavera N°1.
Agosto, 2018



Figura 3. Relavera N°2.
Octubre, 2018

Los muestreos de suelos se realizaron en diferentes fechas, el primero de ellos se hizo en Portovelo el 3 de agosto de 2018, la ubicación del punto de muestreo se encuentra a 9 585 779 m S, 651 958 m E. El segundo muestreo se tomó el 4 de octubre de 2018 en la parte de la parroquia Guayquichuma, perteneciente al cantón Catamayo a 12 km del primer punto, en la vía Loja-Catamayo-Portovelo y se ubica a 9 576 342,1 m S, 659 329 m E (ver figura 4).

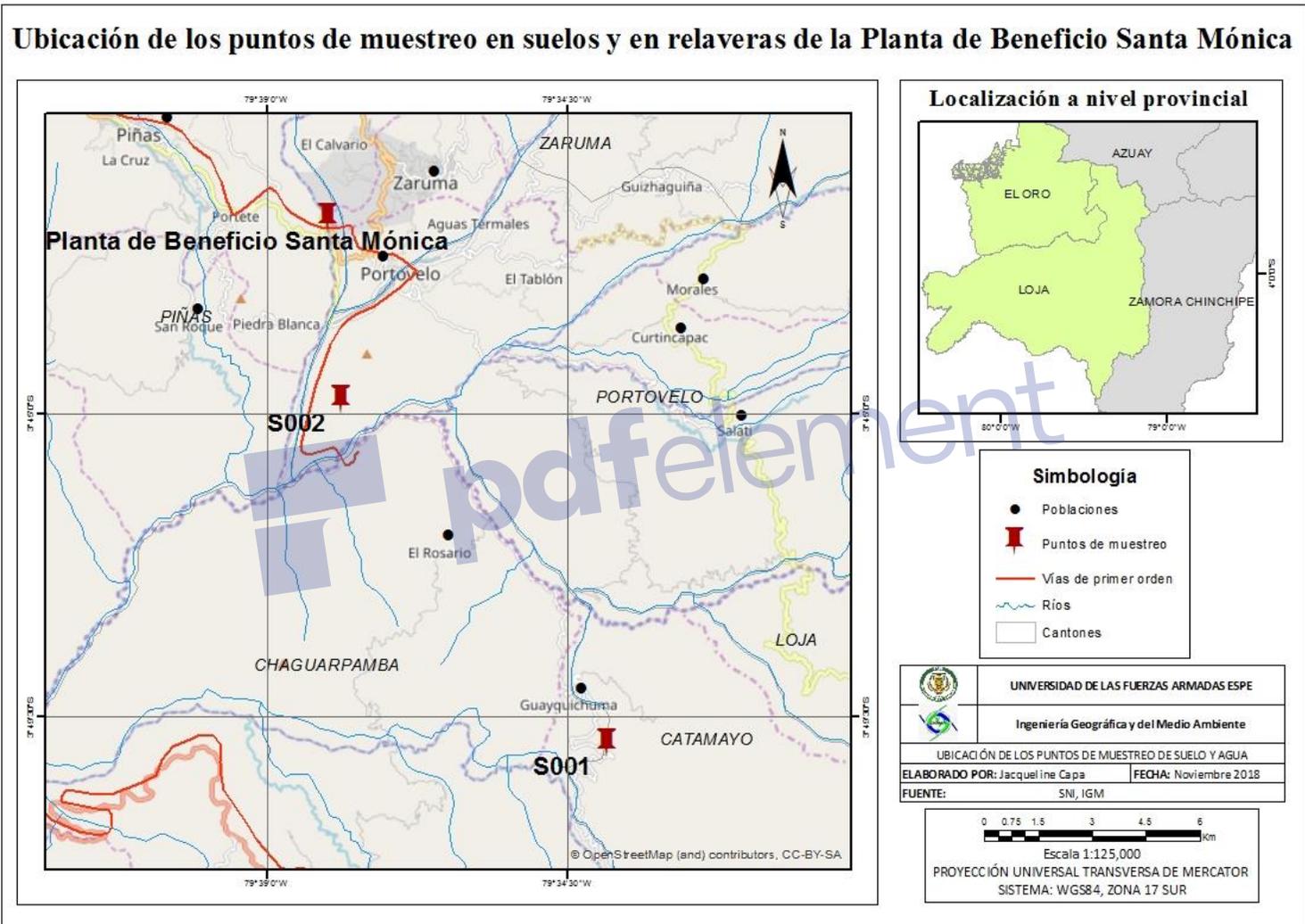


Figura 4. Mapa de ubicación de los puntos muestreados en Zaruma-Portovelo-Catamayo

3.3 Protocolos utilizados en la caracterización física del suelo

Los parámetros físicos del suelo que se analizaron fueron: humedad, granulometría, límite líquido, límite plástico, conductividad eléctrica y contenido orgánico. Los cuatro primeros parámetros se realizaron en el Laboratorio de Suelos y Asfaltos de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE y los demás en el CENCINAT, en el cual se realizó todo el proyecto experimental.

3.3.1 Humedad

Para determinar la humedad del suelo se empleó la norma NOM-021-SEMARNAT-2000, en la cual, primero se pesaron dos cápsulas vacías, este peso se registró, luego se añadió el suelo húmedo hasta el ras de la cápsula y nuevamente se registró este peso. Se dejaron las muestras por un día en el horno a 105°C, después se pesó la cápsula más el suelo seco y se registraron dichos valores.

3.3.2 Granulométrico

De acuerdo a la norma ASTM D-422 se realizó el análisis granulométrico por tamizado, como primer paso se pesó la cápsula vacía, luego se agregó suelo húmedo y se volvió a pesar. Se tamizó el suelo en mallas N°40 (0,425 mm) y N°200 (0,075 mm), se saturó agregando agua hasta obtener el agua del lavado cristalino. Esta muestra lavada fue colocada en una cápsula y llevada al horno hasta el siguiente día. Pasado este tiempo se pesó la cápsula más el suelo seco. Finalmente, las muestras de suelo seco se tamizaron en mallas 3/8" (9,5 mm), N°4 (4,76mm), N°10 (2 mm), N°40 (0,425 mm) y N°200 (0,075 mm), y se pesó la porción de suelo que quedó acumulado en cada tamiz.

3.3.3 Límite líquido y límite plástico

El método que se aplicó para el ensayo de límite líquido y límite plástico fue adaptado de la norma ASTM D-4318, para el límite líquido, se tamizaron 100 g de suelo en la malla N°40, se agregó poca cantidad de agua hasta formar una pasta y se colocó en la copa de casa grande (ver figura 5).



Figura 5. Equipo copa de casa grande para el límite líquido

A continuación, se hizo un corte vertical en la mitad de la pasta con el ranurador metálico, al girar la manivela se produjeron pequeños golpes sobre la pasta logrando que ésta se junte. El rango de golpes que se debe aplicar a cada muestra va de 12-20, 20-30 y 20-50. Luego de la unión de la mezcla, con la espátula se hicieron cortes al inicio y final de esa unión, obteniéndose una porción cuadrada la cual se pesó y se colocó en el horno durante un día. Para terminar, se pesó la muestra seca y se anotaron los respectivos pesos.

En el límite plástico se tomó una porción de la anterior pasta para formar una hebra alargada aproximadamente de 10 cm de largo y 3 mm de ancho. Cuando se enrolló se fisuró la hebra y justo en esas partes se cortó, luego se pesó y se puso en el horno por un día. Al sacar las muestras se volvieron a pesar y se registraron los pesos.

3.3.4 Conductividad eléctrica

En este parámetro se preparó el extracto en relación 1:5 (suelo: agua), se agitó en un tiempo de 30 minutos, se centrifugó y filtró. Posteriormente se calibró el conductivímetro de acuerdo a las soluciones de KCl, y se midió la conductividad eléctrica del filtrado (ISO 11265, 1994; Zagal & Sadzawka, 2007).

3.3.5 Contenido de materia orgánica

El siguiente parámetro que se analizó fue el contenido de materia orgánica en el suelo por el método de calcinación, en donde se pesó el crisol vacío y el crisol con 20 g de suelo. El crisol más el suelo es colocado dentro de la mufla a 600°C en un tiempo de 6 horas. Transcurrido el tiempo se sacó el crisol, se dejó en el desecador hasta que se enfríe y nuevamente se pesó el crisol junto con el suelo calcinado (AASHTO Standards, 2008). Ver ecuación (3).

$$\%MO = \frac{P1-P2}{P1-C} \times 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Dónde,

P1: peso del suelo antes de la calcinación

P2: peso del suelo después de la calcinación

C: peso del crisol

3.4 Protocolos utilizados en la caracterización química del suelo

3.4.1 Digestión secuencial

El protocolo adaptado para el análisis de metales pesados en el suelo, es la digestión secuencial basada en el método de Tessier et al (1979), el cual indica que la cantidad de muestra a pesarse es 1 g de suelo seco. En el presente estudio se consideraron tres muestras de control para las cinco fracciones que a continuación se detallan.

En la primera fracción que es la **intercambiable**, a cada muestra se le agregó 8 mL de la solución acetato de sodio 1M a pH 8,2. A continuación, se colocó en el agitador rotativo a 40 rpm por 1 hora a temperatura ambiente. Luego se centrifugaron 20 minutos, recolectando el sobrenadante de esta primera centrifugada y posteriormente se hicieron 3 lavados al precipitado, cada uno con 8 mL de agua destilada, nuevamente se centrifugaron 15 minutos a cada lavado. Los sobrenadantes de los lavados fueron desechados.

La siguiente fracción es la **unida a carbonatos**, en donde el precipitado de la anterior fracción se le añadieron 8 mL de acetato de sodio 1 M ajustado a pH 5 con ácido acético. Se mantuvo en agitación continua por 5 horas en el agitador rotativo, después se centrifugaron 20 minutos para extraer el sobrenadante y se realizaron 3 lavados, cada uno de 15 minutos.

En la fracción **unida a óxidos de hierro y manganeso**, se agregó en el precipitado anteriormente lavado, 20 mL de la solución 0,04M hidroxilamina en 25% (v/v) de ácido acético a una temperatura de 95°C a baño maría en un tiempo de 6 horas, y con agitación ocasional. De

igual manera se centrifugaron 20 minutos guardando el sobrenadante y se hicieron 3 lavados de 15 minutos cada uno.

En la fracción **unida a materia orgánica**, se tomó el precipitado sobrante de la anterior fracción y se añadieron 3 mL de ácido nítrico 0,02 M y 5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% ajustado a pH 2 con ácido nítrico. Los tubos fueron colocados en baño maría a 85°C por 2h, agitando las muestras cada cierto tiempo. Luego se añadieron 3 mL de peróxido de hidrógeno al 30% a pH 2 con ácido nítrico y nuevamente se colocó a baño maría a 85°C durante 3 h con agitación regular. Se dejó enfriar, después se agregaron 5 mL de acetato de amonio 3,2 M en 20% (v/v) de ácido nítrico y se diluyó toda la muestra a 20 mL; luego se colocaron las muestras en el agitador rotativo durante 30 minutos. Se centrifugó durante 20 minutos conservando el sobrenadante y se hicieron 3 lavados al precipitado, de 15 minutos cada uno.

La última fracción es la **residual**, que consiste en agregar al precipitado anterior una mezcla de agua regia, para la preparación se hizo una modificación a la norma diluyendo el ácido clorhídrico a 1M y el ácido nítrico a 1M, en relación 4:1 (ácido clorhídrico: ácido nítrico). Se añadieron 8 mL de agua regia a cada muestra y se mantuvo en agitación 72 horas. Después se centrifugó 20 minutos y se recogió el sobrenadante (ISO, 1995). La dilución que se hizo fue para evitar el daño a los equipos, pues los derrames de estos ácidos puros son completamente corrosivos.

Las muestras se filtraron usando membranas en el equipo de filtración con bomba de vacío, y las concentraciones de metales pesados (Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Cr y As) de cada fracción fue analizada por espectroscopía de absorción atómica (EAA). Los metales anteriormente mencionados, excepto el arsénico, fueron determinados por el método de flama aire-acetileno, mientras que el arsénico se lo hizo por medio del sistema de inyección FIAS que se encuentra adaptado al espectrómetro de absorción atómica.

El tratamiento de las muestras para leer arsénico fue diferente, de manera que se extrajo 1 mL de muestra de cada fracción, a esta se agregó 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y 1 mL de la solución de yoduro de potasio al 5% más ácido ascórbico al 5%; se agitó y después de 45 minutos se añadieron 7 mL de agua destilada. Finalmente, se realizaron las lecturas con ayuda del espectrómetro a través del sistema de inyección FIAS.

Los resultados dados por el espectrómetro se deben convertir en unidades de mg/kg, para posterior comparar con la norma ambiental, para realizar la conversión se usó la ecuación (4):

$$\text{Metal} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{\left[\text{Concentración del metal} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) * [\text{Volumen de la muestra (mL)}] \right]}{\left[\text{Peso de la muestra (kg)} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right]} \quad \text{Ecuación (4)}$$

3.4.2 Espectrometría de energía dispersa (EDS)

Al suelo se le hizo un análisis EDS, con el fin de determinar qué nutrientes dispone y en especial conocer la presencia del hierro. El análisis se realizó en el laboratorio de Caracterización de Nanomateriales de la ESPE, donde se tomó una muestra de suelo, se fijó en una placa y se cubrió con una cinta de carbón. Se introdujo la muestra en el equipo para su respectivo análisis.

3.4.3 pH

Para determinar el pH se tamizó el suelo seco por la malla N°10 de 2mm y se preparó un extracto en relación 1:5 (suelo: agua), luego se agitó alrededor de 30 minutos y se centrifugaron 5 minutos. Se calibró el medidor de pH y se midió el sobrenadante. Se registró el pH cuando la lectura se estabilizó (ISO 10390, 2005). Para el pH del relave se midió directamente en la muestra de líquido.

3.4.4 Capacidad de intercambio catiónico

Se pesaron 10 g de suelo para cada muestra de control, se preparó una solución de acetato de amonio 1M, se añadieron 25 mL de acetato de amonio a cada muestra de suelo y se colocaron en el agitador rotativo por 30 minutos. Luego se centrifugó durante 20 minutos y se filtró, obteniéndose dos partes, la filtrada y el suelo. La parte filtrada se utilizó para determinar cationes intercambiables o también llamados macrometales. Para la CIC total se lavó la parte del suelo (sobrenadante) tres veces con 25 mL de agua destilada, para extraer el exceso de acetato de amonio. Luego se adicionaron 25 mL de NaCl al 10% en cada muestra de control, se almacenó el filtrado y se desechó el suelo. Se añadió en el filtrado 10 mL de formaldehído al 37%, se agitó y se agregaron entre 4 a 5 gotas de fenolftaleína. Finalmente se tituló con NaOH 0,5 N hasta obtener un color rosa pálido, y la lectura del volumen consumido se registró (Jaramillo, 2002; Piraneque, Vásquez, & Núñez, 2013) ver ecuación (5).

$$C. I. C = \frac{(mLm - mLb) * N * (100 + Pw)}{Pm} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Dónde:

mLm: mL de NaOH consumido en la titulación de la muestra

mLb: mL de NaOH consumido en la titulación del blanco

N: normalidad del NaOH

Pw: humedad del suelo

Pm: peso de la muestra

3.4.5 Macrometales

La preparación para leer macrometales se la realizó a partir de una solución de acetato de amonio 1M ajustado a pH 7, se añadieron 25 mL en 10 g de suelo, luego se colocó en el agitador rotativo por 30 minutos, se centrifugó por 20 minutos y se filtró. Los cationes Na⁺, Ca²⁺ y K⁺ se midieron por absorción atómica (Jaramillo, 2002).

3.4.6 Carbonatos

En el parámetro de carbonatos se preparó 0,01 N de ácido sulfúrico a pH 8,3, al igual que 1% de fenolftaleína con etanol. Para el extracto de saturación de suelo se pesaron 2g disueltos en 10 mL de agua y se dejó en agitación continua por una hora, luego se centrifugó conservando el filtrado, a esto se añadió una gota de fenolftaleína, se observó si se llegó a tener una tonalidad rosa, y si es así, se tituló gota a gota con ácido sulfúrico 0,01 N hasta que el color desapareció. A continuación, se registró el volumen consumido. Se realizó el mismo procedimiento para dos blancos, después se restó la lectura de titulación de los blancos de las lecturas de muestras de extracto de suelo (United States Salinity Laboratory Staff (USDA), 1969) ver ecuación (6).

$$CO_3 \left(\frac{\text{meq}}{L} \right) = \frac{2 * s * N * 1000}{\text{mL en alícuota}} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Dónde:

s: volumen consumido de ácido sulfúrico 0,01 N

N: normalidad del H₂SO₄

3.5 Caracterización química del relave

En la preparación de las tres muestras de control se usaron filtros de jeringa de 0,45 µm, posterior se empleó el espectrómetro de absorción atómica aplicando el método de flama aire-acetileno, para la lectura de los metales pesados Cu, Pb, Cd, Zn y Cr. Para leer arsénico se realizó otro tipo de tratamiento en las muestras, primero se filtró y se puso 1 mL de relave en cada tubo de ensayo, luego se agregó 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y 1 mL de la solución de yoduro de potasio al 5% más ácido ascórbico al 5%; se agitó y después de 45 minutos se añadieron 7 mL de agua destilada. Finalmente, se usó el FIAS para las lecturas de arsénico.

3.6 Preparación de extracto de cáscara de naranja

Para elaborar nanopartículas se partió del extracto de la cáscara de naranja, básicamente se usó la naranja porque es una fruta común y propia de la zona de estudio, además de ser económica, fácil de adquirirla en el cantón y viable para la elaboración de Tecnosoles.

El protocolo que se tomó como modelo fue el de López (2017), con algunas modificaciones. Primeramente, la naranja fue lavada, secada y con la ayuda del bisturí o estilete se sacó solo la parte amarilla de la cáscara, evitando la parte blanca ya que interfiere en la formación de nanopartículas por el exceso de materia orgánica. A las cáscaras se las secó en la estufa a una temperatura de 60°C a 80°C durante 1h 30 min. Después del secado se molió la cáscara en el molino electrónico RM 200; se usaron dos matraces para la maceración, en cada uno se pesaron 180,38 g de cáscara molida diluida en etanol al 50%; en relación 2:1 (etanol: cáscara). Ambos matraces se mantuvieron en agitación continua durante 48 horas (ver figura 6).



Figura 6. Cáscara de naranja seca, molida y puesta en maceración

El extracto se situó en el procesador de ultrasonido, donde se sonicó y posteriormente se filtró para obtener dos partes: el filtrado y el residuo sólido. Este residuo nuevamente fue sometido a maceración, y la parte filtrada se centrifugó alrededor de 20 a 30 minutos; se filtró con filtros de jeringa de 0,45 μm y se guardó en balones volumétricos en refrigeración. La parte que estuvo en maceración se sonicó, filtró y se centrifugó el extracto, tal como se hizo anteriormente. El extracto que se había almacenado en refrigeración, se concentró en el rotavapor a una temperatura de 57°C y a una presión de 36 mbar, aproximadamente 5 horas (ver figura 7).



Figura 7. Extracto sonicado, filtrado y concentrado en el rotavapor

Pasado ese tiempo se llegó a tener un extracto sin etanol, con apariencia semisólida, y para ayudar a que el extracto concentrado sea sólido, se tuvo que liofilizar. Para ello se colocó en un frasco de vidrio boeco el extracto concentrado con nitrógeno líquido, a -61°C en el liofilizador durante 48 horas. Después la muestra se pasó a un mortero y se almacenó en el desecador. Se repitió el proceso varias veces hasta conseguir que todo el extracto concentrado sea sólido (ver figura 8).



Figura 8. Extracto liofilizado

3.7 Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de nanopartículas se prepararon soluciones de cloruro férrico hidratado 1M, sulfato de sodio 1M y borohidruro de sodio 0,8M. Para el cloruro férrico se pesaron 27,03 g diluido en 100 mL; se pesaron 14,20 g de sulfato de sodio diluido en 100 mL; y 0,30 g de borohidruro de sodio en 10 mL (López, 2017; Stael & Cumbal, 2016).

En un balón de 1000 mL con agua destilada se añadieron 5 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ más 3,5 mL Na_2SO_4 , después se pasó nitrógeno gaseoso por 15 minutos, para reducir el oxígeno y evitar que se oxiden las nanopartículas. A continuación se añadió a la anterior solución 20 mL de NaBH_4 y 20 mL de extracto concentrado ajustado a pH 9; antes de ajustar el pH se centrifugó para reducir la materia orgánica e impurezas y se agitó moderadamente hasta que la reacción se activó (López, 2017). La reacción se completa cuando se observa un aspecto de limaduras de hierro, entonces se colocó un imán para retener las nanopartículas magnéticas y se hicieron varios lavados con agua destilada (ver figura 9).

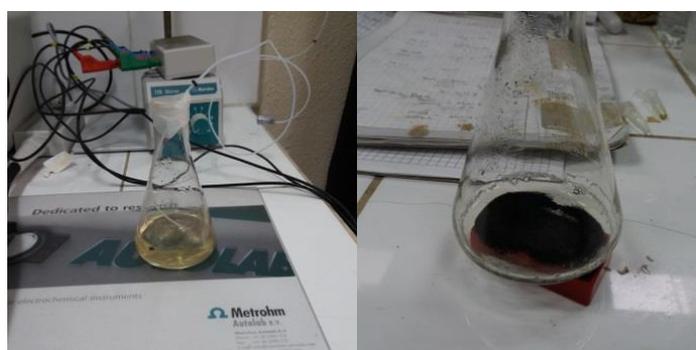


Figura 9. Adición de nitrógeno y formación de NPs

Las nanopartículas fueron colocadas en un frasco de vidrio junto con nitrógeno líquido, se las liofilizó durante 18 horas a -60°C y luego se introdujo nitrógeno gaseoso para evitar que se

oxiden. Mediante este procedimiento se obtuvieron nanopartículas liofilizadas para ser posteriormente utilizadas en la elaboración de Tecnosoles.

Se realizó el mismo procedimiento para preparar 50 mL de nanopartículas en suspensión, posterior se analizó el tamaño y morfología de las nanopartículas mediante el análisis de Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) y el análisis de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM); para el análisis químico se empleó espectrofotometría UV-Vis.

3.8 Caracterización de nanopartículas

3.8.1 Análisis microscópico

El presente análisis se realizó en el laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, previo al análisis TEM se agregaron 10 μ L de nanopartículas en suspensión para fijarlo en una placa de cobre, e introducir la muestra en el microscopio. Se obtuvieron imágenes TEM a una escala de 100 nm y 200 nm.

El análisis SEM se realizó en el laboratorio de Caracterización de Nanomateriales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, se llevaron nanopartículas liofilizadas, se tomó una muestra y se fijó en una placa para ser colocada en el carrusel del equipo, finalmente se obtuvieron imágenes de la morfología de las nanopartículas.

3.8.2 Análisis químico

Para el análisis en el espectrofotómetro UV-VIS se colocó en una celda de cuarzo una alícuota de 3mL de agua destilada más las diluciones que se hicieron en el extracto concentrado de naranja, la primera dilución fue de 5 μ L:3mL (extracto: agua) y la segunda dilución de 10 μ L:3mL; con este análisis se determinaron los polifenoles presentes en el extracto de cáscara de naranja.

3.9 Ensayo en lotes de Tecnosoles con relave

Se llevó a cabo este ensayo para determinar los porcentajes de remoción de los metales pesados al aplicar Tecnosoles. Inicialmente las dosis consideradas para los tratamientos fueron: 99,5% suelo + 0,5% nanopartículas y 99% suelo + 1% nanopartículas; se realizaron tres repeticiones de cada Tecnosol. Además, se preparó un control positivo, un control negativo y el blanco. El control positivo fue el Tecnosol de Paz (2018), el control negativo fue solamente

suelo y el blanco el relave. A continuación, se agregaron 50 mL de relave sin alterar el pH y se pusieron en agitación durante 17 horas. La tabla 1 indica las proporciones de los Tecnosoles y los controles que se consideraron:

Tabla 1

Composición de cada Tecnosol para el ensayo experimental

Tecnosoles y controles	Suelo	Nanopartículas	Relave
Tecnosol 1	9,95 g	0,05 g	50 mL
Tecnosol 2	9,90 g	0,10 g	50 mL
Control +	9,98 g	0,025 g	50 mL
Control -	10,00 g	0	50 mL
Blanco	0	0	50 mL

El finalizar el tiempo establecido se centrifugó y filtró extrayendo muestras de 10 mL y finalmente, se realizaron las mediciones de los contaminantes por absorción atómica.

3.10 Prueba de retención empleando Tecnosoles en columnas

La evaluación del comportamiento de Tecnosoles con relave, se hizo por medio de un prototipo de columnas a nivel de laboratorio. Las columnas fueron empacadas con una base de malla metálica, papel filtro y el Tecnosol. Para este ensayo se partieron de 2 g de Tecnosol, el uno correspondiente al 97% de suelo y 3% de nanopartículas, el segundo fue 99% de suelo y 1% de nanopartículas. Además de un control negativo para cada Tecnosol y el blanco. Luego se pasaron a través de buretas, 100 mL de relave a un caudal controlado de 0,50 mL/min para cada columna (ver figura 10). Se recogió el líquido sobrante, se filtró y se midieron las concentraciones.



Figura 10. Prueba de retención con 2 g de Tecnosol

Siguiendo el anterior procedimiento se construyó el ensayo a partir de 10 g de suelo, conservando la anterior dosis de suelo y nanopartículas; pero variando volúmenes de relave. Se probaron con Tecnosoles formados con 1% nanopartículas + 99% suelo y 3% nanopartículas + 97% suelo, a volúmenes de 200 mL y 400 mL. No se alteró el pH del relave, se hicieron 3 repeticiones más un control negativo por cada tratamiento, es decir, se realizaron en total 16 columnas para este ensayo. Además, se calculó el tiempo de retención que fue de 4,2 minutos y con este resultado se obtuvo un caudal de 2,5 mL/min para el goteo de cada bureta.

- Cálculo para 2 g de Tecnosol

$$Q = 0,50 \text{ mL/min}$$

$$Q = A * v$$

El diámetro de la columna es 3 cm

$$A = \pi * r^2 = \pi * (1,5)^2 \text{ cm}^2 = 7,0686 \text{ cm}^2$$

$$v = \frac{Q}{A}; v = \frac{0,50 \text{ cm}^3/\text{min}}{7,0686 \text{ cm}^2} = 0,071 \text{ cm/min}$$

$$v = 0,071 \text{ cm/min}$$

$$v = \frac{h}{t}$$

Dónde:

h: altura del Tecnosol en la columna = 0,30 cm

t. tiempo de retención

$$t = \frac{h}{v} = \frac{0,30 \text{ cm}}{0,071 \text{ cm/min}}$$

$$t = 4,24 \text{ min}$$

- **Cálculo para 10 g de Tecnosol**

h: altura del Tecnosol en la columna = 1,5 cm

$$v = \frac{h}{t} = \frac{1,5 \text{ cm}}{4,24 \text{ min}} = 0,35 \text{ cm/min}$$

$$Q = v * A = 0,35 \frac{\text{cm}}{\text{min}} * \pi * (1,5)^2 \text{ cm}^2$$

$$Q = 2,5 \text{ cm}^3/\text{min}$$

La tabla 2 indica la dosis de los Tecnosoles variando volúmenes.

Tabla 2

Estructura de cada tratamiento compuesto por dosis y volumen

Tratamientos #	Dosis (g)		Volumen (mL)
	Suelo	NPs	
1	9,90	0,10	200
2	9,90	0,10	400
3	9,70	0,30	200
4	9,70	0,30	400

Los controles negativos estuvieron formados por las dosis de solamente suelo y se pasaron volúmenes de 200 mL y 400 mL de acuerdo al tratamiento. La figura 11 muestra el ensayo realizado en el laboratorio, donde las tres primeras columnas representan las repeticiones del tratamiento y la última columna es el correspondiente control negativo. No se consideró el blanco porque se comprobó en la pequeña prueba de 2 g de Tecnosol anteriormente mencionada, que no hubo remoción en el relave al aplicar el sistema de empacado de las

columnas. Tampoco se consideró el control positivo porque no pudo ser comparable ya que no se trabajó en las mismas condiciones de pH.



Figura 11. Prueba de retención con 10 g de Tecnosol

3.11 Análisis estadístico

Los tratamientos anteriores fueron procesados estadísticamente en el software InfoStat versión 2018 estudiantil, se procesaron los porcentajes de retención de cada metal pesado según las diferentes dosis de Tecnosoles y volúmenes, considerando tres repeticiones por cada tratamiento y sus respectivos controles negativos. Se determinó con el análisis de la varianza (ANOVA) a un nivel de significancia de 0,05, las diferencias significativas de medias entre dosis (NPs + suelo), controles negativos, volúmenes y tratamientos (NPs + suelo + volumen). El mejor tratamiento se determinó de acuerdo a los porcentajes de remoción más altos y verificando por comparaciones múltiples mediante la prueba Tukey de cada metal pesado, las diferencias en las medias de grupos.

3.12 Ensayo cinético de adsorción de metales pesados

La cinética de adsorción se aplicó al mejor tratamiento, para ello se añadió en un frasco boeco el Tecnosol y 200 mL de relave. Se agitó y se tomaron alícuotas cada 3 minutos hasta llegar a los 15 minutos y luego se tomaron cada 5 minutos, 10 y 15 minutos, hasta llegar al tiempo total de 45 minutos. Después se centrifugaron y filtraron las alícuotas para finalmente

leer las concentraciones de los metales por absorción atómica. Las ecuaciones siguientes se usaron en los distintos modelos cinéticos.

$$\text{Orden cero} \quad [A]_t = -kt + [A]_0 \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$\text{Primer orden} \quad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{Ecuación (8)}$$

$$\text{Segundo orden} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$\text{Tercer orden} \quad \frac{1}{[A]_t^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2} \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$\text{Pseudo primer orden} \quad \ln\left(1 - \frac{qt}{q_e}\right) = -k_1 t \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$\text{Pseudo segundo orden} \quad \frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación (12)}$$

3.13 Isotermas de adsorción en Tecnosoles

Para las isotermas de adsorción se escogió al Zn como metal modelo, porque en la cinética de adsorción se determinó que el Tecnosol tuvo más capacidad de adsorción con este metal a diferencia de los otros metales, y además porque inicialmente su concentración sobrepasó 4 veces los límites permitidos. Para empezar, se realizó el ensayo por lotes con agua sintética preparada con sal heptahidratada ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a diferentes concentraciones: 6, 18, 54, 108, 165, 200, 300, 500 y 1000 ppm en 100 mL.

Se colocaron en frascos de vidrio boeco y se extrajeron 10 mL de cada frasco, éstas correspondieron a las concentraciones iniciales dopadas. A cada frasco se añadieron las proporciones del mejor Tecnosol (3% NPs+97% suelo), se sellaron y fueron colocados en el agitador rotativo a 40 rpm durante 63 horas. Luego se centrifugó y filtró el sobrenadante y se analizó la concentración de Zn en equilibrio por absorción atómica. Para obtener la capacidad de adsorción de Zn se aplicó la ecuación (13),

$$q_{eq} = \frac{v}{m} (C_i - C_{eq}) \quad \text{Ecuación (13)}$$

Dónde:

q_{eq} : Adsorción de Zn (mg/g)

v : Volumen de la solución (L)

m: Masa del sorbente (g)

c_i : Concentración inicial del metal (mg/L)

c_{eq} : Concentración del metal en equilibrio en la fase líquida (mg/L)

Al obtener los valores q_{eq} y c_{eq} se pueden encontrar los modelos de Langmuir y Freundlich aplicando un sistema de ecuaciones entre las ecuaciones lineales que se obtienen de las gráficas y las ecuaciones (1) y (2) anteriormente mencionadas para hallar los parámetros K_a ($L\ mg^{-1}$), q_m ($mg\ g^{-1}$), K_F ($L\ mg^{-1}$) y la pendiente $1/n$.



CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización físico-químico del suelo

4.1.1 Caracterización física

En la tabla 3 se indica el resumen de los distintos parámetros físicos analizados en ambos suelos.

Tabla 3

Resumen de los parámetros físicos entre el suelo S001 y S002

Parámetros	S001	S002
Humedad natural	25%	4%
Límite líquido	26%	15%
Límite plástico	38%	22%
Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	13,12	33,95
Materia orgánica	8,55%	4,35%

La tabla 3 indica que el contenido de agua de ambos suelos es relativamente bajo con el 4% y 25%, esto se debe a ciertos factores como el piso altitudinal, clima seco y temperatura. Según Jaramillo (2002), la materia orgánica tiene relación con la humedad, ya que cuando un suelo tiene alto contenido de humus, su capacidad de almacenar agua aumenta. Por lo general en suelos oscuros hay mayor cantidad de materia orgánica. Es decir que los suelos estudiados tienen baja fertilidad debido al nivel medio y bajo de materia orgánica que representa el 8,55% (está dentro del rango 5-10%) y 4,35% (menor a 5%). Por ejemplo, 8,55% quiere decir que en 100 g de suelo hay 8,55 g de materia orgánica.

El suelo S001 tiene el 38% de límite plástico o también conocido como límite máximo de humedad, y esto se debe a que este suelo tiene más contenido de agua a diferencia del suelo S002 y por la misma razón el límite líquido del suelo S001 tiene el 26% ya que es lo mínimo de humedad que llega a tener. Los valores que resultaron de la conductividad eléctrica 13,12 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y 33,95 $\mu\text{s}/\text{cm}$ representan a suelos salinos porque la CE es mayor a 4 $\mu\text{s}/\text{cm}$, esto va de la mano con el resultado del pH que es ácido, y se debe al clima seco, aunque puede variar en épocas lluviosas. El resultado del pH se reportará más adelante en la caracterización química (Jaramillo, 2002).

En la tabla 4 se tiene la granulometría de ambos suelos.

Tabla 4
Determinación de granulometría para el suelo S001 y S002

Tamiz #	RETENIDO						PASA %	
	Parcial (g)		Total (g)		%		S001	S002
N° 4	S001	S002	S001	S002	S001	S002	S001	S002
N° 4	2,72	14,56	2,72	23,51	1,29%	9,67%	99%	90%
N°10	9,53	22,53	12,25	46,04	5,83%	18,94%	94%	81%
N° 40	30,64	50,51	42,89	96,55	20,42%	39,73%	80%	60%
N° 200	54,00	40,40	96,89	136,95	46,12%	56,35%	54%	44%

Los resultados de la tabla 4 se resumen a que el suelo S001 tiene el 1% de grava, el 45% de arena y de finos (arcilla) el 54%. En el suelo S002 los porcentajes de grava, arena y arcilla son 10%, 47% y 44% respectivamente (ver figura 12).

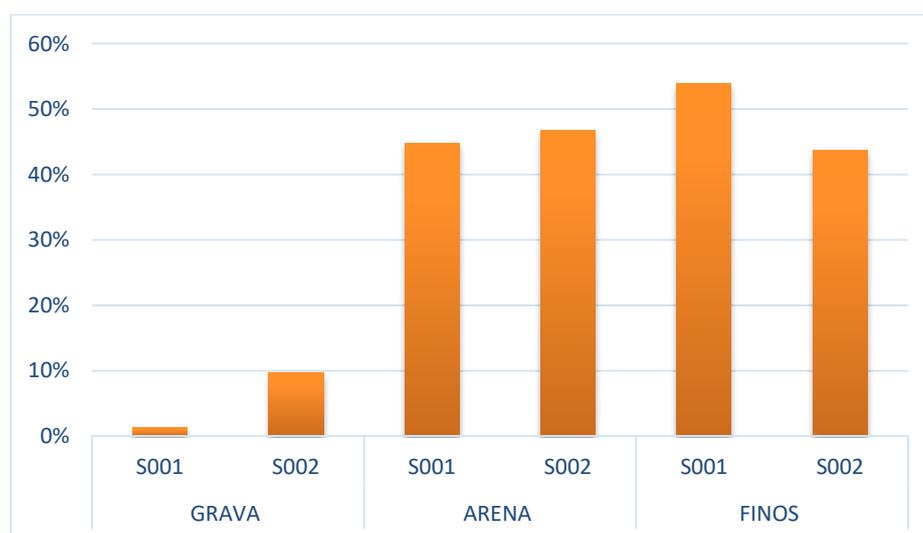


Figura 12. Cantidad de grava, arena y finos que hay en el suelo S001 y S002

La clasificación de suelos según los porcentajes de arena y arcilla, están representados por un triángulo, ver figura 13.

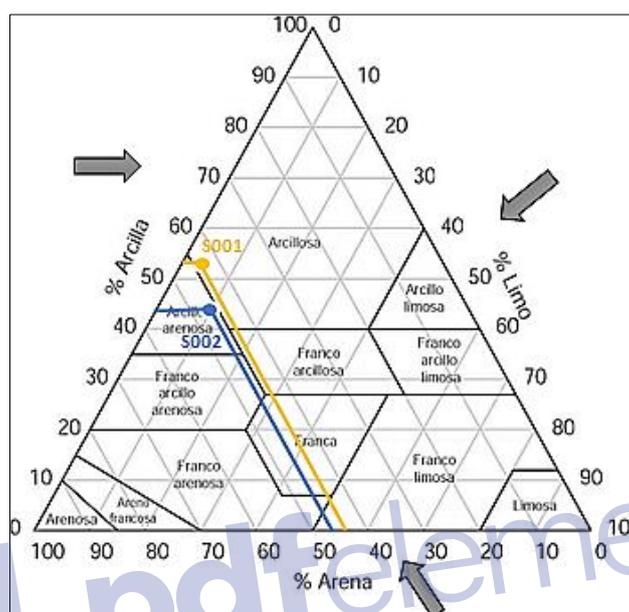


Figura 13. Triángulo de clasificación de suelos
Fuente: adaptado de USDA (1999)

Interpretando la clasificación de suelos en el triángulo de texturas, se ubican los porcentajes 45% de arena y 54 % de arcilla del suelo S001, que corresponde a la clase textural de arcilla. El suelo S002 que contiene 47% de arena y 44% de arcilla corresponde a la clase textural de arcilla arenosa. El tamaño de partículas se ilustra en la curva granulométrica (ver figura 14).

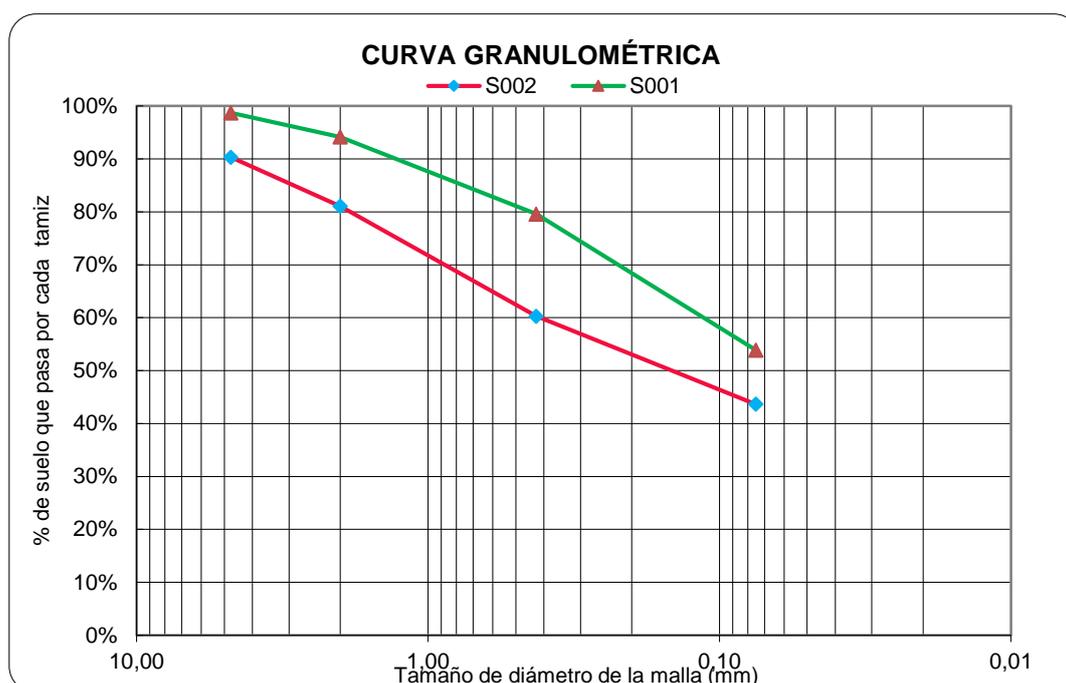


Figura 14. Curva granulométrica de cada suelo según el tamaño de las partículas

La clase textural del suelo S001 es arcillosa, considerándose un suelo apto ya que al no drenar es impermeable, compacto y retiene nutrientes. También es importante la cantidad de hierro y se puede determinar de forma rápida por su color. De acuerdo con Morekhure-Mphahlele et al (2018), el color del suelo se da por la presencia y abundancia de minerales de hierro, debido a sus propiedades de pigmentación. En condiciones de oxidación, se tiene tonalidades de color amarillo parduzco a rojo brillante, mientras que en la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} son grises. La variación del color con los estados de oxidación de Fe (II), Fe (II, III) y Fe (III) se forma mediante los óxidos en la ilmenita marrón grisáceo, magnetita negra, hematita roja y goethita marrón amarillenta, respectivamente. Según estas definiciones, ambos suelos tienen una tonalidad marrón amarillenta.

4.1.2 Caracterización química

Los suelos fueron analizados con el método de extracción secuencial de Tessier, el cual permite conocer en que fases o fracciones se acumulan los contaminantes y se llega a extraer o separar los metales pesados del suelo al aplicar el reactivo de extracción que actúa en cada una de las fracciones (Bautista, 1994). En la tabla 5 se muestran los resultados de la digestión secuencial de los suelos.

Tabla 5
Concentraciones de metales pesados medidos en las diferentes fracciones

Fracciones	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	As (mg/kg)	Fe (mg/kg)
F1:							
intercambiable							
S001	0,39	0,57	0,61	2,39	2,51	0,002	3,85
S002	0,47	0,54	1,21	0,94	7,14	0,005	3,99
F2: unida a carbonatos							
S001	0,95	0,54	1,33	2,54	4,96	0,002	4,42
S002	0,84	0,50	2,57	0,86	6,25	0,010	3,73
F3: unida a óxidos de Fe y Mn							
S001	4,59	0,00	5,62	11,25	18,58	0,001	6397,00
S002	3,57	0,00	14,03	2,19	13,21	0,041	1863,80
F4: unida a materia orgánica							
S001	3,33	0,03	1,16	7,01	11,81	0,002	124,48
S002	1,39	0,00	5,26	0,00	0,00	0,007	269,91
F5: residual							
S001	2,29	0,05	1,49	4,76	5,88	0,002	1214,40
S002	6,91	0,00	17,11	29,86	1,46	0,151	4151,76
Total S001	11,56	1,19	10,20	27,95	43,74	0,01	7744,14
Total S002	13,18	1,05	40,18	33,85	28,06	0,21	6293,18

En la tabla 5 se observan los metales pesados analizados por fracciones y el total de cada metal para luego compararlos con la norma ambiental. También se tiene el resultado del hierro para conocer la disponibilidad de este nutriente en ambos suelos, ya que los suelos ácidos que contienen hierro, son capaces de adsorber grandes cantidades de metales traza, como por ejemplo la adsorción de fosfatos en suelos se debe a la presencia de óxidos de hierro. La particularidad de los óxidos de hierro es que estabilizan a las arcillas y a la estructura del suelo (Acevedo, Ortiz, Cruz, & Cruz, 2004).

Las concentraciones anteriores se compararon con la norma ambiental ecuatoriana vigente, que es el Acuerdo Ministerial 097-A (reforma al TULSMA), tomado del Anexo 2 libro VI del TULSMA. Los metales que sobrepasan los límites máximos permisibles según los criterios de calidad del suelo son el Cadmio y el Plomo en ambos suelos. El Cd tienen 1,19 mg/kg y 1,05 mg/kg; y el límite permitido es 0,50 mg/kg. El Pb tiene 43,74 mg/kg y 28,06 mg/kg; y el límite permitido es 19 mg/kg. Con el empleo de Tecnosoles también se llegan a remediar estos suelos contaminados por metales. A continuación, en la figura 15 se indica la concentración de Cadmio por fracciones.

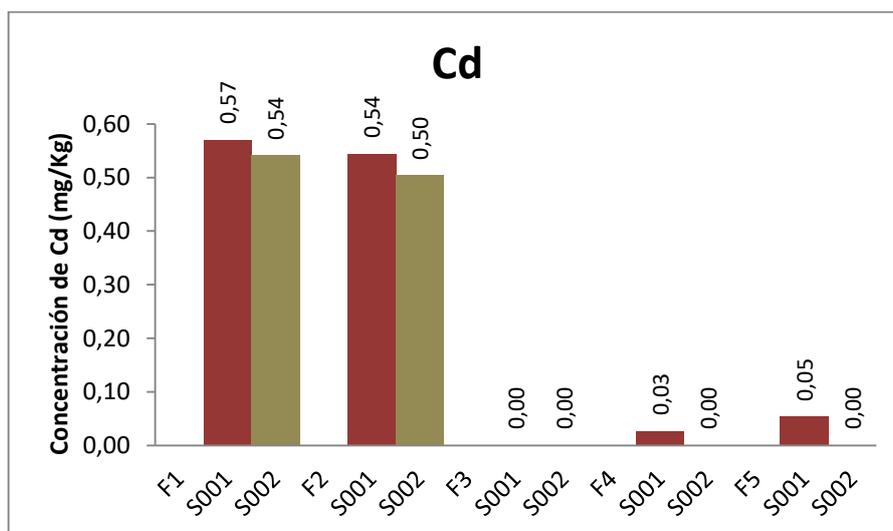


Figura 15. Concentración de Cadmio presente en ambos suelos

Como se puede observar en la figura 15, el Cadmio está presente en grandes cantidades en la fracción intercambiable con 0,57 mg/kg y 0,54 mg/kg; y unida a carbonatos con 0,54 mg/kg y 0,50 mg/kg, cabe recalcar que la fracción intercambiable está relacionada con las cargas eléctricas de los coloides edáficos (Bautista, 1994).

En la figura 16 se ilustra la concentración de Plomo por fracciones para los dos suelos.

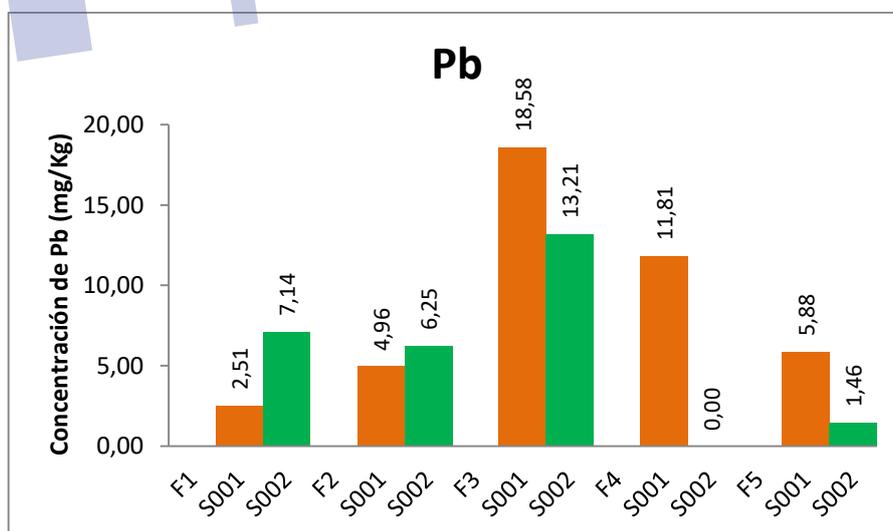


Figura 16. Concentración de Plomo presente en ambos suelos

De acuerdo a la figura 16 se observa que ambos suelos tienen mayor contenido de plomo en la fracción unida a óxidos de hierro y manganeso con resultados de 18,58 mg/kg y 13,21 mg/kg, alcanzando los límites permitidos de la norma.

El análisis de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS) revela que en ambos suelos hay contenido de hierro y otros nutrientes de los que está compuesto, se pueden observar en las figuras 17 y 18, que el aire tiene el pico más alto con el 51,1% en el suelo S001 y 49,3% para el suelo S002 (ver tabla 6). Esto quiere decir que el suelo S001 tiene mejor aireación la cual ayuda a mantener los microorganismos, a que aporte oxígeno a las plantas y a prevenir la degradación, en conjunto con los nutrientes (Bruulsema, 2018).

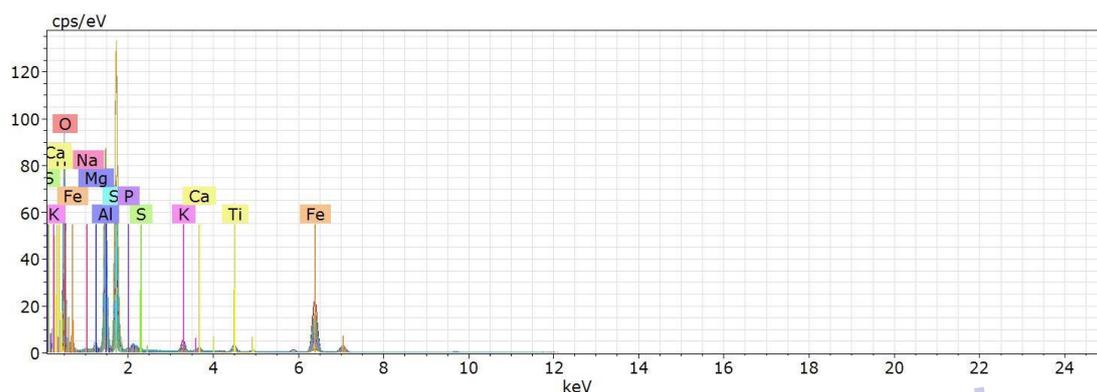


Figura 17. Imagen EDS del suelo S001

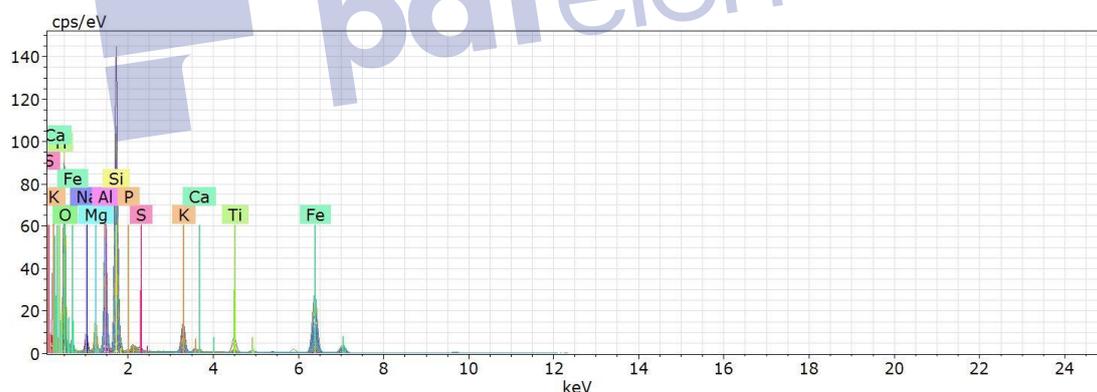


Figura 18. Imagen EDS del suelo S002

En la tabla 6 se presentan los porcentajes de cada elemento encontrados en los suelos mediante el análisis EDS.

Tabla 6

Macrometales encontrados en el análisis EDS

	Porcentajes de masa normalizada										
Macrometales	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe
Suelo S001	51,1	0,5	0,5	19,0	16,1	0,3	0,3	0,5	0,2	0,6	10,8
Suelo S002	49,3	1,3	1,7	16,3	19,1	0,2	0,3	1,9	0,3	0,5	9,0

De acuerdo a los datos de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS) el suelo S002 tiene más aporte de nutrientes en Na, Mg, Si, K y Ca. Sin embargo, el suelo S001 aporta con Al, P, Ti y Fe. En general, ambos suelos suministran estos nutrientes a las plantas, algunos nutrientes pueden reducirse por la formación de complejos estables, por procesos de adsorción selectiva de iones, por lixiviación o volatilización (Jaramillo, 2002). Además, se tiene que el suelo con mayor contenido de hierro es el S001 con el 10,8%, este resultado concuerda con el análisis de la digestión secuencial, porque el mismo suelo en ambos análisis tiene grandes cantidades de hierro.

El resumen de los parámetros químicos del suelo se presenta en la tabla 7.

Tabla 7

Parámetros químicos del suelo

Parámetros	S001	S002
pH	4,96	6,22
CIC	3,12 (meq/100g)	9,88 (meq/100g)
Carbonatos	1,8 (meq/L)	No hubo tonalidad rosa

Al observar la tabla 7, los resultados de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) total de los suelos S001 y S002 son consideradas muy bajas, porque los valores están dentro del rango 0 a 10 (meq/100g), lo cual indica que son suelos muy pobres, llegando a tener baja fertilidad por sus nutrientes intercambiables escasos, y los cuales necesitan materia orgánica para elevar su CIC (Garrido, 1994).

Al agregar fenolftaleína en las muestras de control del suelo S002, no se llegó a tener el color rosa esperado, por lo tanto, no se pudo determinar carbonatos mediante este método para este tipo de suelo. De acuerdo a Buurman, van Lagen y Velthorst (1996), cuando los valores de pH en el suelo son inferiores a 7 (ver tabla 7), indican que los carbonatos libres no están presentes en cantidades que pueden determinarse por métodos estándares.

Los cationes intercambiables considerados en el estudio fueron Na^+ , Ca^{2+} y K^+ , todos ellos se analizaron por absorción atómica y se detallan a continuación en la tabla 8.

Tabla 8

Macrometales o cationes intercambiables presentes en el suelo

Suelo	K^+ (mg/kg)	Na^+ (mg/kg)	Ca^{2+} (mg/kg)
S001	65,85	10,92	311,58
S002	50,06	70,98	813,92

En la interpretación de Villarroel (1988), sobre los niveles de fertilidad de suelos, se determina que el potasio intercambiable para los dos tipos de suelos es bajo, porque los valores son menores a 175 ppm; en el caso del nivel de calcio intercambiable también es bajo para ambos suelos ya que los valores son menores a 1000 ppm; finalmente, el sodio intercambiable es muy bajo en el suelo S001 pues es menor a 35 ppm y medio en el suelo S002 ya que es menor a 75 ppm. Además, estas bases intercambiables le dan salinidad al suelo y por ende hay pérdida de fertilidad debido a sus bajos niveles de nutrientes.

4.2 Análisis químico del relave minero

4.2.1 Caracterización química

Se analizó el pH de dos relaveras de la misma Planta de Beneficio Santa Mónica, los resultados obtenidos fueron 3,60 y 3,34. Los mismos que se clasifican en relaves muy ácidos, y según el Acuerdo Ministerial 097-A (modificación del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria), el límite máximo permisible del pH para descarga a un cuerpo de agua dulce, debe estar comprendido entre valores de 6-9.

La tabla 9 muestra las concentraciones de metales pesados contenidos en dos diferentes piscinas de relave.

Tabla 9

Metales pesados contenidos en las piscinas de relave

Relaveras	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)
Relavera 1	3,51	0,17	23,61	0,47	1,18	0,05
Relavera 2	0,16	0,02	3,33	0,52	1,59	0,00

El Cobre, Cadmio, Zinc y Plomo de la relavera 1, están fuera de los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce según el Acuerdo Ministerial 097-A, Anexo 1 del libro VI del TULSMA. El Cu tiene 3,51 mg/L y el límite permitido es 1 mg/L; el Cd tiene 0,17 mg/L y el permitido es 0,02 mg/L; el Zn tiene 23,61 mg/L y el permitido es 5 mg/L; y el Pb tiene 1,18 mg/L y el límite permitido es 0,20 mg/L. En la relavera 2 los metales que no cumplen la norma son Cromo y Plomo, el Cr tiene 0,52 mg/L y el límite es 0,50 mg/L; y el Pb tiene 1,59 mg/L y el límite permitido es 0,20 mg/L.

4.3 Caracterización de nanopartículas

4.3.1 Análisis microscópico

Las imágenes que se obtuvieron con el microscopio de transmisión electrónica (TEM) y con el microscopio electrónico de barrido (SEM) determinaron el tamaño y la forma de las nanopartículas. La figura 19 representa el análisis TEM para conocer el tamaño de las nanopartículas.

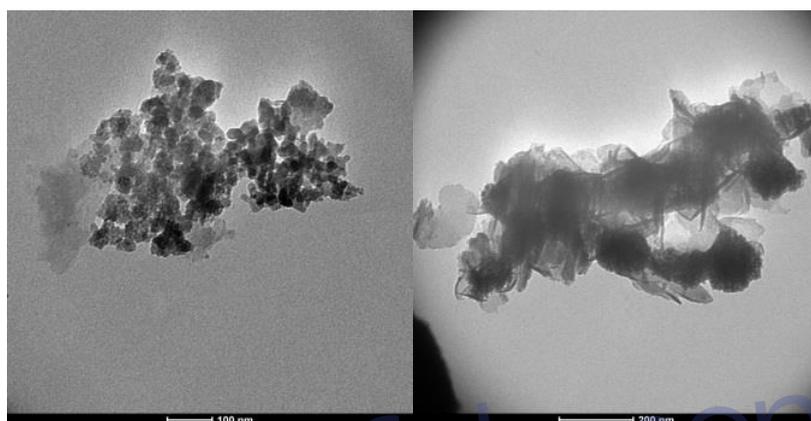


Figura 19. Imagen TEM de NPs multicomponente Fe/FeS

A continuación, la figura 20 muestra el análisis SEM para determinar la forma de las nanopartículas.

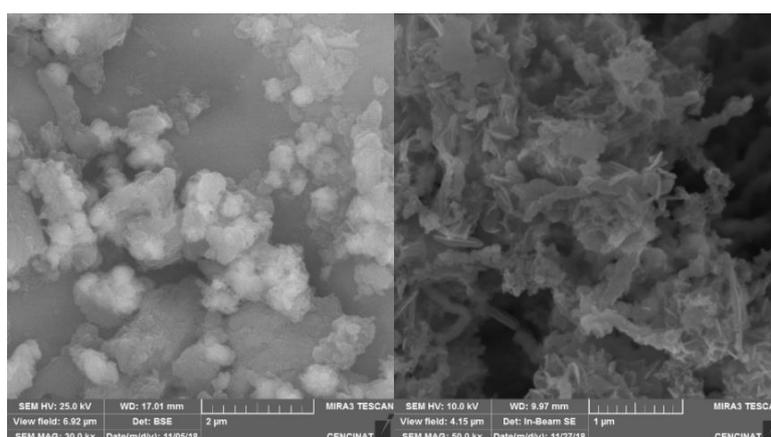


Figura 20. Nanopartículas multicomponente de Fe/FeS en imágenes SEM

Con las imágenes TEM y SEM se comprueba la formación de nanopartículas de hierro de valencia cero y a partir del estudio de Poguberović et al (2016), se identifica que son esféricas y se observa que tienen una mínima aglomeración, su tamaño varía de 20 a 50 nm.

4.3.2 Análisis químico

Para conocer si hay o no polifenoles en el extracto concentrado de cáscara de naranja, se emplea el espectrofotómetro UV-Visible, el cual indica el pico más alto de absorción ultravioleta (UV) a 320,5nm (ver figura 21).

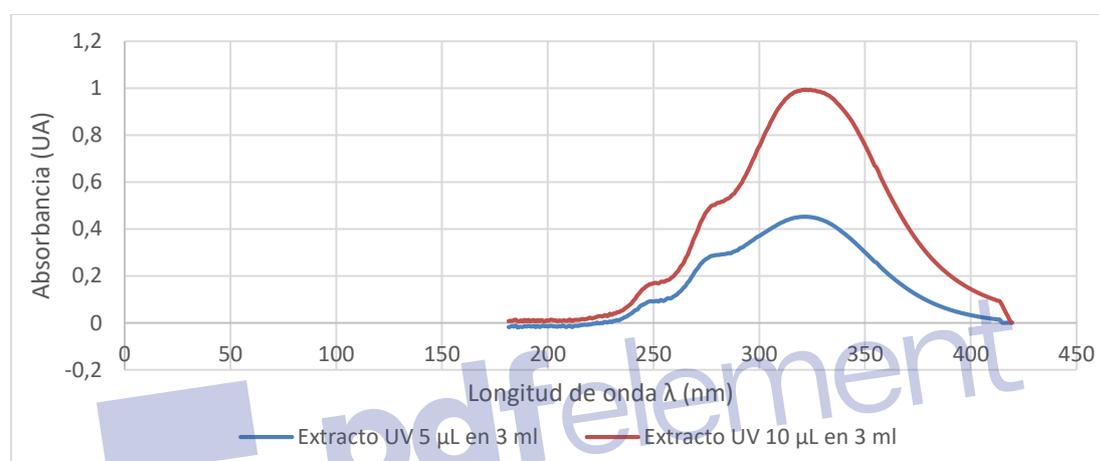


Figura 21. Bandas de absorción UV del extracto de cáscara de naranja

En seguida se presenta la figura 22 que trata sobre la absorbancia visible del extracto concentrado de cáscara de naranja.

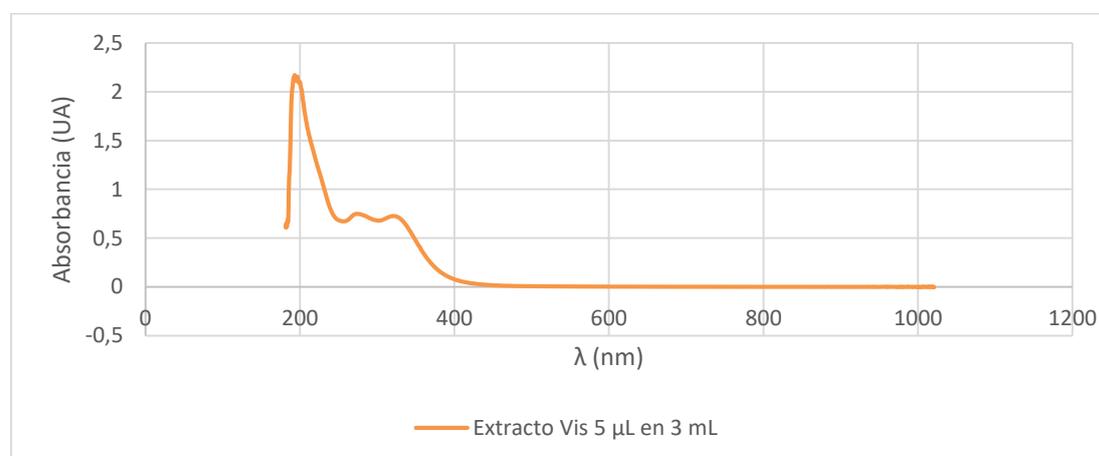


Figura 22. Absorbancia Visible del extracto de cáscara de naranja

Según Zhong et al (2019), prueban en su estudio que las bandas de absorción de UV-Vis a 275nm y 335nm, cuentan con la presencia de polifenoles. Para este estudio la banda de absorción UV-Visible está entre 192 a 395nm, indicando de igual manera que hay polifenoles.

4.4 Ensayo en lotes de Tecnosoles con relave

Los Tecnosoles se formaron a partir del suelo S001 con variaciones en la cantidad de suelo y nanopartículas; el Tecnosol 1 estuvo compuesto por 9,95 g de suelo más 0,05 g de nanopartículas y el Tecnosol 2 formado con 9,90 g de suelo más 0,10 g de nanopartículas. Se tomó en cuenta el control positivo, negativo y el blanco para averiguar si realmente funcionaba el Tecnosol o simplemente el suelo de por sí solo era capaz de remover a los contaminantes del relave. A continuación, se indica en la tabla 10 las concentraciones de los contaminantes presentes en el relave luego de haber estado en contacto con los Tecnosoles y los diferentes controles.

Tabla 10
Concentraciones de metales empleando 10 g de adsorbente a 17 horas

Tecnosoles y controles	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
T1	0,08	0,03	0,66	0,00
T2	0,09	0,03	0,55	0,00
Control +	0,13	0,02	0,71	0,00
Control -	0,16	0,03	1,71	0,00
Blanco	3,51	0,17	19,87	0,25

En la tabla 10 se observa una mínima diferencia de concentraciones entre ambos tratamientos (T1 y T2), por otro lado, el control negativo que corresponde solamente a suelo, tiene la capacidad de reducir a los contaminantes ya que es un suelo con alto contenido de hierro. Para mejor visualización de los resultados se presenta la siguiente tabla 11 con los porcentajes de remoción para cada tipo de contaminante.

Tabla 11
Porcentajes de retención de los adsorbentes después de 17 horas

Contaminantes del relave	T1	T2	Control +	Control -	Blanco
Cu	98%	98%	96%	95%	0%
Cd	83%	82%	86%	82%	0%
Zn	97%	98%	97%	93%	16%
Pb	100%	100%	100%	100%	79%

Al tener una mínima diferencia entre Tecnosoles se decidió hacer una prueba aplicativa utilizando prototipos de columnas, se tomará de referencia el Tecnosol 2 y se comparará con un nuevo Tecnosol de diferente composición. El control positivo de igual manera tuvo una buena retención a pesar de no haber modificado el pH del relave y el blanco indica que no hay remoción, pero en el zinc y plomo si presentan remociones del 16% y 79% respectivamente, y esto se produce por la agitación aplicada, pues en el estudio de Gonzales y Guerra (2016), comprobaron que, al incrementar la velocidad de agitación y la temperatura también se incrementa el porcentaje de adsorción de metales pesados. En esta prueba rápida se observan buenos resultados por la velocidad de agitación que fue de 40 rpm, por esa razón se probará en columnas para conocer la variación de ambas técnicas.

A diferencia del estudio de Paz (2018), no se alteró el pH del relave, porque se ha demostrado en estudios anteriores que al incrementar el pH se tienen altos porcentajes de remoción (Staël, Díaz, & Cumbal, 2015), es decir que Paz (2018), al incrementar el pH a 7 probó una efectiva remoción debido a la precipitación de metales por el uso de hidróxido de sodio, por tanto, simplemente el tratamiento fue eficiente por el aumento de pH, más no por el efecto de los Tecnosoles.

4.5 Prueba de retención empleando Tecnosoles en columnas

La finalidad de este ensayo fue para obtener una diferencia notable entre los Tecnosoles y los controles negativos. Se conservó la dosis del Tecnosol anterior correspondiente a 1% de nanopartículas y el nuevo Tecnosol se formó con 3% de nanopartículas (ver tabla 12). Finalmente se obtuvieron los porcentajes de remoción de los contaminantes, de los controles negativos y del blanco (ver tabla 13).

Tabla 12

Concentraciones finales de metales luego del contacto de relave con 2 g de Tecnosol

Tratamientos	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
Ci	3,48	0,20	20,06	0,57
T1	0,48	0,11	10,48	0,01
T2	0,25	0,11	10,65	0,00
Control - al 99%	1,96	0,17	15,82	0,12
Control - al 97%	2,48	0,18	17,41	0,20
Blanco	3,14	0,19	19,67	0,56

T1: 99% suelo + 1% nanopartículas, T2: 97% suelo + 3% nanopartículas

Como ejemplo se usará el Tecnosol 1 (99% suelo+1% NPs) para calcular el porcentaje de remoción del Cu, aplicando la siguiente ecuación (14), la diferencia de concentración inicial y final es la concentración adsorbida.

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Ecuación (14)}$$

$$\% \text{ remoción} = \frac{(3,48 - 0,48) \text{ mg/L}}{3,48 \text{ mg/L}} \times 100 = 86\%$$

Tabla 13

Porcentajes de retención de los metales

Tratamientos	Cu %	Cd %	Zn %	Pb %
T1	86	46	48	99
T2	93	43	47	100
Control - al 99%	44	16	21	79
Control - al 97%	29	9	13	66
Blanco	10	5	2	2

La remoción del Cu aplicando el 3% de nanopartículas (NPs) muestra un resultado más eficiente para ese metal, lo mismo ocurre al inmovilizar el Pb al 100%, y hay una mínima diferencia con el Zn al emplear el 1% y 3% de NPs; por el contrario, aplicando el 1% de NPs, el Cd indica una mejor remoción, pero de igual manera no hay gran diferencia aplicando el 3% de NPs. El control negativo que corresponde al 99% de suelo es el que presenta mayor remoción para los 4 contaminantes y se observa que sí hay diferencia con los Tecnosoles, es decir, que las NPs ayudan a reducir los contaminantes actuando en conjunto con el suelo, ya que le aporta más cantidad de hierro al suelo. Lo esencial de las NPs multicomponente es que tienen excelente afinidad magnética, extensa área superficial, conductividad eléctrica y alta reactividad a los metales pesados (Kim, Kim, Azad, & Chang, 2011).

La segunda prueba se realizó con 10 g de Tecnosol en relación a las mismas dosis que se aplicó al Tecnosol de 2 g y con la variación de volúmenes de relave para cada tratamiento, de ello se obtuvieron las concentraciones (ver tabla 14) y los porcentajes de remoción de los metales (ver tabla 15).

Tabla 14*Concentraciones finales después del contacto del relave con 10 g de Tecnosol*

Tratamientos	Media	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	As (mg/L)
1% NPs + 99% suelo + 200 mL	\bar{x}	1,482	0,110	12,845	0,072	0,015	0,011
	C-	1,971	0,132	15,030	0,038	0,010	0,014
1% NPs + 99% suelo + 400 mL	\bar{x}	1,284	0,140	16,400	0,206	0,062	0,008
	C-	1,833	0,147	15,470	0,085	0,046	0,012
3% NPs + 97% suelo + 200 mL	\bar{x}	0,473	0,083	10,049	0,045	0,034	0,004
	C-	2,706	0,159	18,600	0,369	0,060	0,015
3% NPs + 97% suelo + 400 mL	\bar{x}	0,877	0,120	13,413	0,061	0,046	0,004
	C-	2,601	0,162	19,820	0,296	0,048	0,016

Tabla 15*Porcentajes de remoción de cada metal pesado respecto al tratamiento*

Tratamientos	% Remoción					
	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr	As
1% NPs + 99% suelo + 200 mL	57	45	36	87	76	69
C- (99% suelo)	43	33	25	93	84	60
1% NPs + 99% suelo + 400 mL	63	30	18	64	2	78
C- (99% suelo)	47	26	23	85	27	66
3% NPs + 97% suelo + 200 mL	86	58	50	92	46	88
C- (97% suelo)	22	20	7	36	5	57
3% NPs + 97% suelo + 400 mL	75	39	33	89	28	89
C- (97% suelo)	25	18	1	48	24	55

Los porcentajes de remoción de cada tratamiento se procesaron estadísticamente para establecer cuál de los Tecnosoles es más eficiente para remover contaminantes. Se puede observar en los controles negativos, por ejemplo, el de 99% de suelo y 200 mL de relave, tiene un porcentaje de remoción media de 56% en comparación del 99% de suelo más 400 mL de relave que tiene un porcentaje medio de 46%. Por otro lado, al ocupar menos cantidad de suelo, los porcentajes medios son relativamente bajos, es el caso del tercero y cuarto control correspondiente al 25% y 29% respectivamente.

Mediante el ensayo en columnas se comprueba las diferencias entre Tecnosoles con dosis de 1% y 3% de NPs y sus controles negativos. Al analizar el porcentaje de remoción medio, el mejor tratamiento aplica al 3% de NPs + 97% de suelo + 200 mL de relave, con el 70% de remoción. Recalcando que al incrementar la dosis de nanopartículas la remoción sería más alta y que efectivamente el tratamiento funciona para remediar relaves mineros.

4.6 Análisis estadístico

Con ANOVA se determinaron las diferencias significativas entre dosis, volúmenes y tratamientos (dosis + volúmenes) por cada metal pesado. Cada metal tiene un comportamiento diferente, por ejemplo, el Cu presentó una diferencia significativa en dosis y tratamiento, pero no de volumen. El Cd y Zn tuvieron diferencia en dosis y volumen, pero en el tratamiento no son estadísticamente diferentes. El Cr tuvo diferencia significativa en dosis, volumen y tratamiento. Finalmente, el Pb y As solo son significativamente diferentes en la dosis. Llegando a determinarse que en los cinco metales en promedio son estadísticamente diferentes en cuanto a la dosis aplicada.

De acuerdo al método Tukey se indica que, en promedio, son significativamente diferentes en dosis y volúmenes. Los metales que presentaron mayor inmovilización con el tratamiento de 3% NPs + 97% suelo + 200 mL de relave fueron Cu, Cd, Zn, As y Pb con 86,40%, 58,08%, 49,91%, 88,23% y 92,15%, respectivamente. El Cr se llegó a inmovilizar en un 76,19% al emplear el 1% NPs + 99% suelo con 200 mL de relave y no fue significativamente diferente con el tratamiento de 3% NPs + 97% suelo con 200 mL en el cual se tuvo 46,03 % de remoción. Las figuras 23, 24, 25, 26, 27 y 28 representan las pruebas Tukey de los tratamientos por metal pesado.

Test: Tukey Alfa=0,05 DMS=13,06916
 Error: 8,1809 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
3% NPs + 97% suelo	V1	86,40	3	1,65	A
3% NPs + 97% suelo	V2	74,79	3	1,65	A B
1% NPs + 99% suelo	V2	63,09	3	1,65	B C
1% NPs + 99% suelo	V1	57,40	3	1,65	C D
99% suelo	V2	47,31	1	2,86	D E
99% suelo	V1	43,35	1	2,86	E
97% suelo	V2	25,24	1	2,86	F
97% suelo	V1	22,22	1	2,86	F

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

Figura 23. Prueba Tukey de Cu

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=24,18969

Error: 28,0265 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
3% NPs + 97% suelo	V1	58,08	3	3,06	A
1% NPs + 99% suelo	V1	44,70	3	3,06	A B
3% NPs + 97% suelo	V2	39,39	3	3,06	A B C
99% suelo	V1	33,33	1	5,29	B C
1% NPs + 99% suelo	V2	29,55	3	3,06	B C
99% suelo	V2	25,76	1	5,29	B C
97% suelo	V1	19,70	1	5,29	C
97% suelo	V2	18,18	1	5,29	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

Figura 24. Prueba Tukey de Cd

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=18,21370

Error: 15,8893 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
3%NPs+97%S	V1	49,91	3	2,30	A
1%NPs+99%S	V1	35,97	3	2,30	A B
3%NPs+97%S	V2	33,13	3	2,30	A B
99%S	V1	25,07	1	3,99	B C
99%S	V2	22,88	1	3,99	B C
1%NPs+99%S	V2	18,25	3	2,30	B C D
97%S	V1	7,28	1	3,99	C D
97%S	V2	1,20	1	3,99	D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

Figura 25. Prueba Tukey de Zn

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=53,89956

Error: 139,1484 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
99%S	V1	93,37	1	11,80	A
3%NPs+97%S	V1	92,15	3	6,81	A
3%NPs+97%S	V2	89,35	3	6,81	A B
1%NPs+99%S	V1	87,38	3	6,81	A B
99%S	V2	85,17	1	11,80	A B
1%NPs+99%S	V2	64,14	3	6,81	A B
97%S	V2	48,34	1	11,80	A B
97%S	V1	35,60	1	11,80	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

Figura 26. Prueba Tukey de Pb

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=49,67857

Error: 118,2078 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
99%S	V1	84,13	1	10,87	A
1%NPs+99%S	V1	76,19	3	6,28	A B
3%NPs+97%S	V1	46,03	3	6,28	A B C
3%NPs+97%S	V2	27,51	3	6,28	B C
99%S	V2	26,98	1	10,87	B C
97%S	V2	23,81	1	10,87	C
97%S	V1	4,76	1	10,87	C
1%NPs+99%S	V2	2,12	3	6,28	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Figura 27. Prueba Tukey de Cr

Test:Tukey Alfa=0,05 DMS=15,50060

Error: 11,5081 gl: 8

DOSIS (%NPs+%Suelo)	VOLUMEN (ml)	Medias	n	E.E.	
3%NPs+97%S	V2	88,76	3	1,96	A
3%NPs+97%S	V1	88,23	3	1,96	A
1%NPs+99%S	V2	78,10	3	1,96	A B
1%NPs+99%S	V1	68,68	3	1,96	B C
99%S	V2	65,94	1	3,39	B C
99%S	V1	60,11	1	3,39	C
97%S	V1	56,80	1	3,39	C
97%S	V2	55,17	1	3,39	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Figura 28. Prueba Tukey de As

4.7 Ensayo cinético de adsorción de metales pesados

La figura 29 representa la remoción media de metales en un tiempo de 45 minutos. El ensayo se realizó con el Tecnosol de 3% de nanopartículas+97% de suelo.

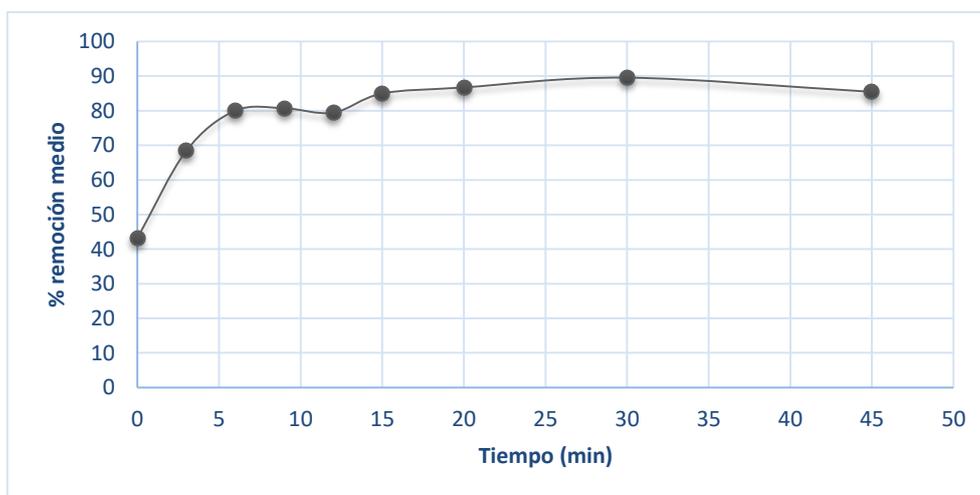


Figura 29. Remoción media de metales a 45 minutos

En el tiempo cero el porcentaje medio de remoción es de 43%, a los 3 minutos alcanza el 68%, y a los 6 minutos se remueve el 80% de metales, siendo este tiempo donde la mayoría de los metales se llegan a inmovilizar. Luego el tiempo de contacto se intenta estabilizar hasta llegar a los 30 minutos, en ese transcurso se remueve el 90% en promedio.

En la figura 30 se indica el rendimiento de adsorción de metales, que va acorde con la cinética de remoción de metales pesados, pues cuando el Tecnosol remueve inmediatamente deja de adsorber con el paso del tiempo.

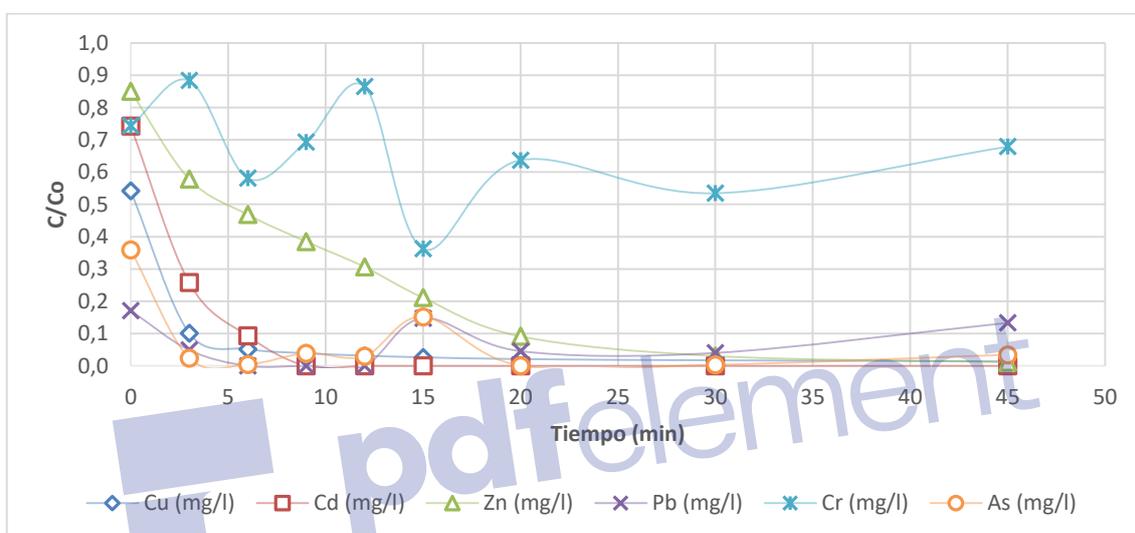


Figura 30. Rendimiento de adsorción de metales pesados a 45 minutos

Se observa en la figura 30 que mientras avanza el tiempo, el rendimiento de adsorción del Cu disminuye rápidamente, lo mismo ocurre con el Cd, Pb y As. Es decir, este comportamiento de los metales se debe a que la remoción llega a ser inmediata entre los 6 y 9 minutos y luego va disminuyendo la adsorción. Por el contrario, el Cr tiene un comportamiento inestable, pero a los 15 minutos llega a remover más y su adsorción disminuye de a poco. Analizando el rendimiento de adsorción del Zn, se observa que se prolonga por más tiempo, alcanzando los 30 minutos en donde deja de adsorber, en otras palabras, se satura, pero no de manera inmediata.

La figura 31 ilustra la capacidad de adsorción de metales por cada gramo de Tecnosol.

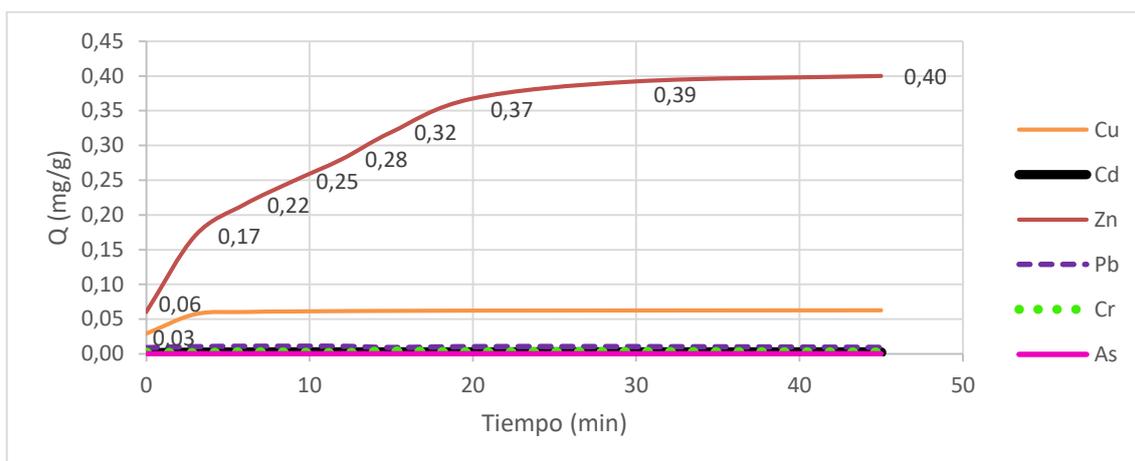


Figura 31. Capacidad de adsorción de metales en 10 g de adsorbente

En el tiempo cero se obtiene la adsorción de 0,03 mg de Cu/g de Tecnosol, desde los 3 minutos alcanza la capacidad de adsorción máxima de 0,06 mg de Cu/g de Tecnosol y a medida que aumenta el tiempo de contacto, se mantiene en equilibrio. La adsorción de los metales Cd, Cr y As son cercanas a cero, correspondientes a 0,002 mg de Cd/g de Tecnosol, 0,001 mg de Cr/g de Tecnosol y 0,0003 mg de As/g de Tecnosol. El Zinc empieza con 0,06 mg/g Tecnosol en el tiempo cero, y su capacidad de adsorción aumenta en relación al tiempo hasta llegar a 0,40 mg de Zn/g de Tecnosol en 45 minutos. En cambio, la capacidad de adsorción del Pb se mantiene en 0,01 mg/g Tecnosol. Cabe recalcar que la adsorción del Zn no fue inmediata, sino que necesita de más tiempo para removerse y mientras transcurre el tiempo la capacidad de adsorción aumenta, es decir, no se satura por completo como el resto de metales. El resto de metales se removieron en los primeros minutos y luego llega a disminuir por completo su capacidad de adsorción.

La tabla 16 indica los coeficientes de correlación de los modelos cinéticos.

Tabla 16
Coeficientes de correlación (R^2) en ajustes de modelos cinéticos a 45 minutos

Metales	Orden cero	Primer orden	Segundo orden	Tercer orden	Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden
Cu	0,254	0,599	0,947	0,992	0,752	1,000
Cd	0,303	0,365	0,174	0,091	0,434	0,999
Zn	0,747	0,985	0,845	0,694	0,922	0,979
Pb	0,030	0,120	0,082	0,062	0,142	0,995
Cr	0,087	0,060	0,036	0,019	0,077	0,740
As	0,158	0,002	0,039	0,065	0,082	0,997

De acuerdo a la tabla 16, la cinética de adsorción de metales se ajustó al modelo de pseudo segundo orden excepto para el Zn que se ajustó a la cinética de reacción de primer orden. También se pueden visualizar los gráficos lineales de los modelos cinéticos de pseudo segundo (ver figura 32) y el modelo cinético de primer orden del Zn (ver figura 33).

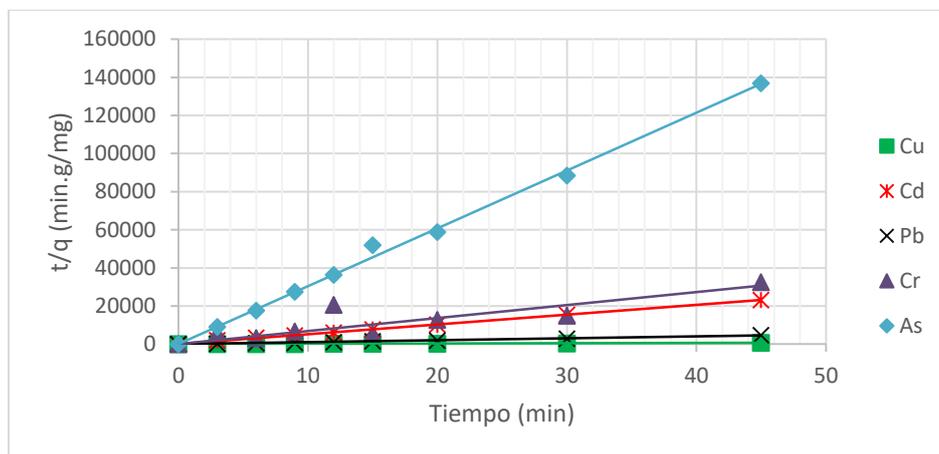


Figura 32. Modelo cinético de pseudo segundo orden

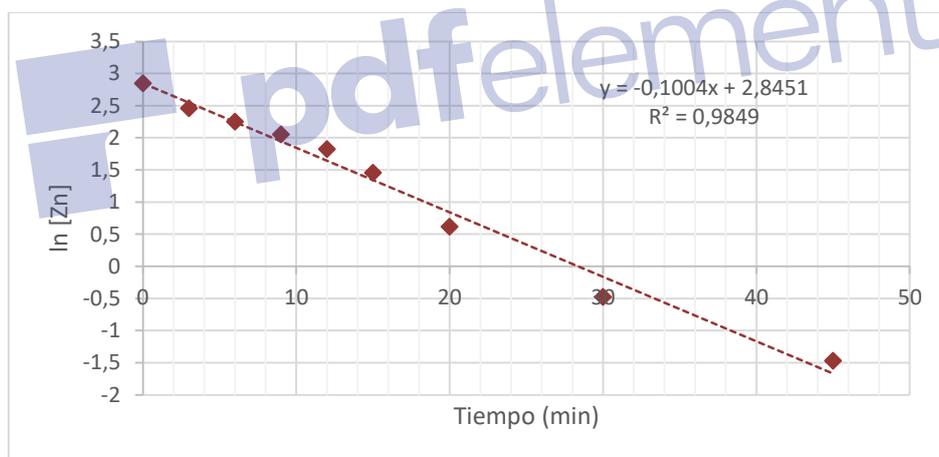


Figura 33. Modelo cinético de primer orden para la adsorción de zinc

La cinética de pseudo segundo orden proporciona la mejor correlación de los datos para gran parte de los metales analizados, esto explica Ho y McKay (1999), que sucede cuando la etapa de limitación de la velocidad puede ser la sorción química o la quimisorción que involucra fuerzas de valencia al compartir o intercambiar electrones entre el sorbente y el sorbato. De hecho, la etapa de adsorción es la que realmente controla el proceso (Simonin, 2016).

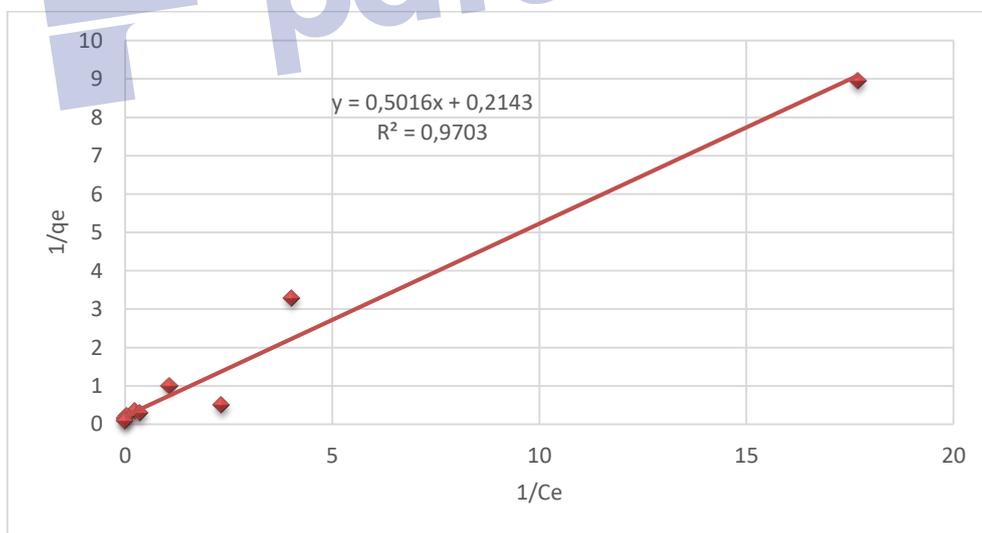
4.8 Isotermas de adsorción en Tecnosoles

Las isotermas de adsorción se realizaron con el mejor tratamiento analizado estadísticamente. La tabla 17 indica los datos experimentales que se aplicaron para realizar el ajuste de los modelos.

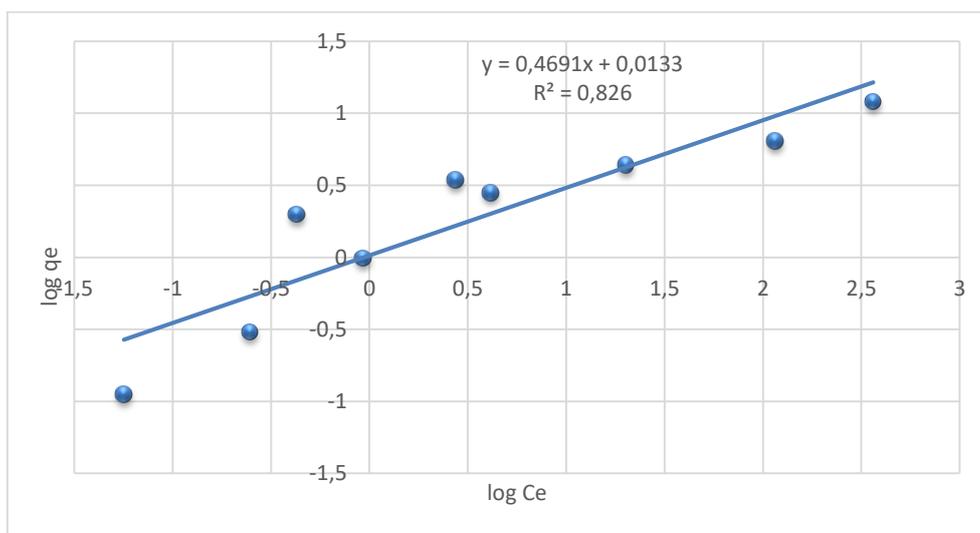
Tabla 17
Datos experimentales para el ajuste de las isotermas

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	1/Ce	1/qe	log Ce	log qe
5,64	0,06	0,11	17,70	8,95	-1,25	-0,95
15,42	0,25	0,30	4,03	3,30	-0,61	-0,52
50,39	0,93	0,99	1,08	1,01	-0,03	0,00
99,87	0,43	1,99	2,34	0,50	-0,37	0,30
144,70	4,14	2,81	0,24	0,36	0,62	0,45
174,90	2,74	3,44	0,36	0,29	0,44	0,54
239,60	20,16	4,39	0,05	0,23	1,30	0,64
436,50	115,86	6,41	0,01	0,16	2,06	0,81
964,50	363,95	12,01	0,00	0,08	2,56	1,08

En la figura 34 se visualizan las isotermas de (a) Langmuir y (b) Freundlich.



(a)



(b)

Figura 34. Ajuste lineal de los modelos (a) Langmuir y (b) Freundlich

Analizando la figura 34, el mejor ajuste lineal se da en la isoterma de Langmuir ya que el coeficiente de correlación (R^2) se aproxima al valor de uno, según el comportamiento de los datos experimentales. Al ajustarse al modelo de la isoterma de Langmuir quiere decir que, la adsorción se limita a una monocapa, la energía de sorción es la misma para todos los sitios y es independiente de la cobertura de superficie. Además que la adsorción a un sitio es independiente de las áreas adyacentes (Can, Can Ömür, & Altındal, 2016).

Los parámetros del modelo de Langmuir se derivaron de la ecuación lineal $y = 0,5016 x + 0,2143$ y con esto se determinó la capacidad máxima de sorción de Langmuir q_m (mg/g) y la constante de adsorción de equilibrio de Langmuir denominada K_a (L/mg). Por lo tanto, se obtuvo que $q_m = 4,67$ mg de Zn/g de Tecnosol y $K_a = 0,43$ L/mg. Y se alcanzó un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,9703$; $R = 0,9850$.

Finalmente, con las pruebas experimentales se corrobora que las concentraciones iniciales excedidas de los metales pesados alcanzan los límites permisibles de la norma ecuatoriana. Para ello, se hizo una comparación entre los Tecnosoles que se aplicaron en prototipos de columnas y el que se hizo con velocidad de agitación para la cinética, estos resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18
Comparación de Tecnosoles en columnas y por velocidad de agitación

Parámetros (mg/L)	[Ci] relave (mg/L)	Por columnas		[Ci] relave (mg/L)	Por velocidad de agitación	Límite máximo permisible (mg/L)
		[C] promedio 1% NPs + 99% suelo + 200 mL	[C] promedio 3% NPs + 97% suelo + 200 mL		[C] promedio a 45 minutos con 3% NPs + 97% suelo + 200 mL	
Cu	3,48	1,48	0,47	3,19	0,30	1,00
Cd	0,20	0,11	0,08	0,10	0,01	0,02
Zn	20,06	12,85	10,05	20,23	6,60	5,00
Pb	0,57	0,07	0,05	0,55	0,04	0,20
Cr	0,06	0,02	0,03	0,22	0,14	0,50
As	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,10

De acuerdo a la tabla 18, las concentraciones iniciales de los cuatro primeros metales se encuentran fuera de los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, al momento de aplicar el 1% de NPs + 99% de suelo solamente el Pb alcanza el límite permitido. Por el contrario, al emplear el 3% NPs + 97% suelo, únicamente el Cu y Pb alcanzan los límites permitidos, sin embargo, en el ensayo con velocidad de agitación que se hizo para la cinética, aparte del Cu y Pb que se remueve en columnas, el Cd también logra estar dentro del límite máximo permitido.

En la tabla 19 se presentan los porcentajes de remoción obtenidos en ambos ensayos.

Tabla 19
Porcentajes de remoción al 3% de NPs+97% de suelo en columna y agitación

Parámetros	% remoción obtenido por columna	% remoción obtenido por agitación a 45 minutos
Cu	86	91
Cd	58	88
Zn	50	67
Pb	92	93
Cr	46	34
As	88	93

Analizando la tabla 19 se establece que el método que da mejores resultados es por agitación y la explicación para este mecanismo es la mezcla rápida durante un determinado tiempo, en donde los flóculos crecen a una velocidad y por ende hay rompimiento entre ellos, debido a las fuerzas disruptivas y a la eficiencia de colisión de las partículas. El tamaño límite del flóculo

depende de la velocidad aplicada, si la velocidad aumenta los flóculos formados pueden romperse, es decir, que depende del flujo en relación a la turbulencia (Duan & Gregory, 2003).



CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El tratamiento más eficiente por columnas es de 3% de NPs + 97% de suelo + 200 mL de relave, con el 70% de remoción media en un tiempo de retención de 4,2 minutos. Aplicando una velocidad de agitación de 40 rpm la remoción media alcanza el 80% en 6 minutos. Al llegar a los 30 minutos se obtiene el 90% de remoción media. La remoción de Cu, Cd, Pb y As alcanzan los 6 minutos en promedio, pasado este tiempo disminuye la adsorción. A diferencia de estos metales, la capacidad de adsorción del Zn se incrementa de 0,06 mg/g a 0,40 mg/g hasta los 45 minutos. Asimismo, la cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden, que quiere decir que la etapa de adsorción es la que controla el proceso.
- La piscina de relave N°1 proveniente de la Planta de Beneficio Santa Mónica presenta altas concentraciones de 3,48 mg Cu/L, 0,10 mg Cd/L, 20,06 mg Zn/L y 0,57 mg Pb/L superando 3, 5, 4 y 3 veces respectivamente, los límites permitidos de descarga a un cuerpo de agua dulce, establecidos en el Acuerdo Ministerial 097.
- Los Tecnosoles se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir, alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 4,67 mg/g de Tecnosol. Esto quiere decir que la capacidad de adsorción de metales pesados se da en una monocapa en la superficie del Tecnosol. Siendo la misma en toda la superficie.

- En comparación con los Tecnosoles elaborados previamente en el proyecto, este Tecnosol tiene menor capacidad de retención media del 20% debido a que no se modificó el pH del relave, pretendiendo asemejarse a las condiciones naturales.

5.2 Recomendaciones

- En la fase residual de la digestión secuencial de suelo, se deben hacer diluciones a los ácidos concentrados, para evitar daños y deterioro a los equipos.
- Considerar velocidades de agitación, control de flujo y tiempo de retención para la aplicación en campo.
- Buscar alternativas a la lana de vidrio para el empaque de columnas, como sugerencia emplear papel filtro.
- Es indispensable comprobar la efectividad en campo y mejorar el Tecnosol incrementando suelo y nanopartículas.
- Se propone aumentar Tecnosoles si se trabaja con grandes cantidades de volúmenes para no perder el rendimiento de remoción de metales pesados.

REFERENCIAS

- AASHTO Standards . (2008). *Determination of organic content in soils by loss on ignition*. AASHTO, AASHTO T 267-86.
- Acevedo, O., Ortiz, E., Cruz, M., & Cruz, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497. Recuperado el 5 de Enero de 2019
- Acuerdo Ministerial 097-A. (2015). *Refórmese el Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Ministerio del Ambiente, Quito.
- Adler, R., Bergquist, B., Adler, S., Davée, J., Lees, P., Niquen, W., . . . Velasquez-López, P. (2013). Challenges to measuring, monitoring, and addressing the cumulative impacts of artisanal and small-scale gold mining in Ecuador. *Resources Policy*, 38(4), 713-722. doi:10.1016/j.resourpol.2013.03.007
- Ahirwal, J., & Maiti, S. (2018). Development of Technosol properties and recovery of carbon stock after 16 years of revegetation on coal mine degraded lands, India. (Elsevier, Ed.) *Catena*, 166, 114-123. doi:10.1016/j.catena.2018.03.026
- Appleton, J., Williams, T., Orbea, H., & Carrasco, M. (2001). Fluvial Contamination Associated with Artisanal Gold Mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija Areas, Ecuador. (K. A. Publishers, Ed.) *Water, Air, and Soil Pollution*, 131(1-4), 19-39. doi:10.1023/A:101196543
- ASTM D-422, AASHTO T88, J.E.Bowles. (s.f). *Análisis granulométrico de suelos por tamizado*. MTC E 107-2000.
- ASTM D-4318. (2005). *Los métodos estándar de ensayo para límite líquido, límite plástico y el índice de plasticidad de los suelos*. Departamento de Defensa.
- Bautista, F. (1994). La contaminación del suelo por metales pesados: reflexiones sobre el análisis químico. *Universidad, Ciencia y tecnología*(3), 24-32. Recuperado el 5 de Enero de 2019
- Bruulsema, T. (2018). Managing nutrients to mitigate soil pollution. *Environmental Pollution*, 243, 1602-1605. doi:10.1016/j.envpol.2018.09.132

- Buurman, P., van Lagen, B., & Velthorst, E. (1996). *Manual for Soil and Water Analysis*. Department of Soil Science and Geology. BackHuys Publishers Leiden.
- Calvopiña, K., & Vilela, P. (2017). *Diseño de Tecnosoles para la retención de fosfatos en el agua, de la Presa Propósito Múltiple Chone (PPMCH), a partir de muestras de suelos del Cantón Chone Manabí, Ecuador*. Tesis de pregrado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Departamento de Ciencias de la Tierra y de la Construcción, Sangolquí.
- Can, N., Can Ömür, B., & Altındal, A. (2016). Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 953-961. doi:10.1016/j.snb.2016.07.026
- Castellanos, J. (2013). *Guía para la interpretación del análisis de suelo y agua*. INTAGRI.
- Cumbal, L., & Bolaños, D. (2015). *Empleo de Tecnosoles, elaborados con residuos no peligrosos, en combinación con nanopartículas para recuperar suelos y aguas contaminados por actividades de explotación minera*. Proyecto de investigación aplicada, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Sangolquí.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502. doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2
- Frækaland, G. (Abril de 2018). The meanings of mining: A perspective on the regulation of artisanal and small-scale gold mining in southern Ecuador. (Elsevier, Ed.) *The Extractive Industries and Society*, 5(2), 317-326. doi:10.1016/j.exis.2018.01.003
- GAD del Cantón Catamayo. (2012). *Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial*. Unidad de Gobernabilidad y Desarrollo Territorial.
- Garrido, S. (1994). *Interpretación de análisis de suelos*. Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.
- Gonzales, A., & Guerra, J. (2016). *Influencia de la velocidad de agitación y la temperatura sobre la adsorción de plomo (Pb) y zinc (Zn) con cáscara de plátano (Musa Sapientum), en las aguas residuales de laboratorios de análisis químico*. Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Trujillo, Perú. Recuperado el Marzo de 2019

- González, V., Velasquez, P., Olivero, J., & Pajaro, N. (2011). Air Mercury Contamination in the Gold Mining Town of Portovelo, Ecuador. (Springer-Verlag, Ed.) *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(3), 250-253. doi:10.1007/s00128-011-0345-5
- Guerrero, D. (2013). *Diagnóstico ambiental de las descargas mineras líquidas y sólidas, en los recursos hídricos superficiales y subterráneos del Cantón Portovelo*. Tesis de pregrado, Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental, Quito. Recuperado el Marzo de 2019
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- ISO 10390. (2005). *Soil quality. Determination of pH*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- ISO 11265. (1994). *Soil quality–Determination of the specific electrical conductivity*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- ISO. (1995). *ISO 11466. Soil Quality-Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Jaramillo, D. (2002). *Introducción a la ciencia del suelo*. Universidad Nacional de Colombia , Facultad de Ciencias , Medellín.
- Karade, V., Dongale, T., Sahoo, S., Kollu, P., Chougale, A., Patil, P., & Patil, P. (2018). Effect of reaction time on structural and magnetic properties of green-synthesized magnetic nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120, 161-166. doi:10.1016/j.jpics.2018.04.040
- Karathanasis, A. (s.f.). Soil Mineralogy. *Land use, land cover and soil sciences*, 6.
- Khan, S., Ismail, A., Gong, Y., Akhtar, S., & Hussain, M. (2018). Concentration of Aflatoxin M1 and selected heavy metals in mother milk samples from Pakistan. *Food Control*, 91, 344-348. doi:10.1016/j.foodcont.2018.04.015

- Kim, E.-J., Kim, J.-H., Azad, A.-M., & Chang, Y.-S. (2011). Facile Synthesis and Characterization of Fe/FeS Nanoparticles for Environmental Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(5), 1457–1462. doi:10.1021/am200016v
- Kumar, U., Ankamwar, B., Karmakar, S., Halder, A., & Das, P. (2018). Green synthesis of Silver nanoparticles using the plant extract of Shikakai and Reetha. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2321-2329. doi:10.1016/j.matpr.2017.09.236
- López, E. (2017). *Biosíntesis de nanopartículas multicomponente mediante el extracto de Citrus sinensis para inmovilización de metales pesados en aguas contaminadas*. Tesis de pregrado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Departamento de Ciencias de la Vida y la Agricultura, Sangolquí.
- Macía, P., Fernández-Costas, C., Rodríguez, E., Sieiro, P., Pazos, M., & Sanromán, M. (2014). Technosols as a novel valorization strategy for an ecological management of dredged marine sediments. *Ecological Engineering*, 67, 182-189. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.03.020
- Ministerio de Energía y Minas del Ecuador. (1999). *Monitoreo ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador 1996-1998*. PRODEMİNCA (Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental), Quito.
- Morekhure-Mphahlele, R., Focke, W., Grote, W., Masuku, G., Dzikiti, L., Motlote, N., & Ramukumba, T. (2018). Evaluation of letsoku and related Southern African clayey soils. (Elsevier, Ed.) *Catena*, 171, 288-298. doi:10.1016/j.catena.2018.07.025
- NOM-021-SEMARNAT-2000. (2002). *Norma Oficial Mexicana, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis*. México.
- Ozturk, B., Parkinson, C., & Gonzalez-Miquel, M. (2018). Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents. *Separation and Purification Technology*, 206, 1-13. doi:10.1016/j.seppur.2018.05.052
- Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., & Vasudevan, S. (2018). OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic

- modelling and thermodynamic studies. (Elsevier, Ed.) *Bioresource Technology*, 261, 329-341. doi:10.1016/j.biortech.2018.04.005
- Parra, H. (2009). *La responsabilidad ambiental de las empresas mineras conforme a la legislación del Ecuador*. Tesis doctoral, Universidad Técnica Particular de Loja, Escuela de ciencias jurídicas, Cuenca.
- Paz, J. (2018). *Estudio de la inmovilización de metales pesados presentes en relave líquido de minería empleando Tecnosoles, a nivel de laboratorio*. Tesis de pregrado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Departamento Ciencias de la Vida y de la Agricultura, Sangolquí.
- PDOT de la parroquia Guayquichuma. (2015). *Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial de la parroquia Guayquichuma*. Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial de Guayquichuma.
- PDOT del cantón Portovelo. (2014). *Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del cantón Portovelo*. GAD Municipal de Portovelo, Portovelo.
- PDOT del Cantón Zaruma. (2014). *Actualización del Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial del Cantón Zaruma, El Oro*. GAD Municipal de Zaruma, Zaruma.
- Piraneque, N., Vásquez, J., & Núñez, K. (2013). *Manual de procedimientos analíticos*. Universidad de Magdalena, Santa Marta.
- Poguberović, S., Krčmar, D., Maletić, S., Kónya, Z., Tomašević, D., Kerkez, D., & Rončević, S. (2016). Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using “green” zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. (Elsevier, Ed.) *Ecological Engineering*, 90, 42-49. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.01.083
- Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. (2018). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Recuperado el 11 de junio de 2018, de Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD): <http://www.undp.org/content/undp/es/home/sustainable-development-goals.html>
- Safdar, M., Kausar, T., Jabbar, S., Mumtaz, M., Ahad, K., & Saddozai, A. (2017). Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus reticulata* L.) peel using

- ultrasound and maceration techniques. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(3), 488-500. doi:10.1016/j.jfda.2016.07.010
- Sánchez, V. (2017). *Modelamiento de la retención de arsénico por medio de la aplicación tecnosoles en conjunto con nanopartículas en aguas provenientes de minería*. Tesis de pregrado, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Departamento de Ciencias de la Tierra y la Construcción, Sangolquí.
- Senplades. (2017). *Plan Nacional de Desarrollo 2017-2021. Toda una Vida*. Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo, Quito.
- Simonin, J.-P. (Septiembre de 2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079
- Sreenivasulu, G., Jayaraju, N., Sundara, R., Lakshmana, B., Rajasekhar, M., Nirmala, K., & Lakshmi, P. (2018). Assessment of heavy metal pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. (Elsevier, Ed.) *International Journal of Sediment Research*, 33(3), 294-302. doi:10.1016/j.ijsrc.2018.02.004
- Staël, C., Díaz, J., & Cumbal, L. (2015). *Remoción de cianuro y metales pesados empleando clorinación alcalina y co-precipitación con cloruro férrico en relaves líquidos procedentes de plantas de beneficio del sector de Zaruma-Portovelo, El Oro, Ecuador*. doi:10.13140/RG.2.1.2465.5528
- Stael, K., & Cumbal, L. (2016). Optimized Synthesis of Multicomponent Nanoparticles for Removing Heavy Metals from Artificial Mine Tailings. *Biology and Medicine*, 8(288). doi:10.4172/0974-8369.1000288
- Tarras-Wahlberg, N. (2002). Environmental management of small-scale and artisanal mining: the Portovelo-Zaruma goldmining area, southern Ecuador. *Journal of Environmental Management*, 65(2), 165-179. doi:10.1006/jema.2002.0542
- Tessier, A., Campbell, P., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850. doi:10.1021/ac50043a017

- United States Salinity Laboratory Staff (USDA). (1969). *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. (L. Richards, Ed.)
- USDA. (1999). *Guía para la evaluación de la calidad y salud del suelo*. Departamento de Agricultura. Recuperado el Marzo de 2019
- Villarroel, J. (1988). *Manual práctico para la interpretación de análisis de suelos en laboratorio*. Universidad Mayor de San Simón, Agroecología Universidad Cochabamba. Bolivia: AGRUCO.
- Volke, T., Velasco, J., & De la Rosa, D. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación* (Primera ed.). México.
- Zagal, E., & Sadzawka, A. (2007). *Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos*. Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía Chillán.
- Zhong, L., Wu, G., Fang, Z., Wahlqvist, M., Hodgson, J., Clarke, M., . . . Johnson, S. (2019). Characterization of polyphenols in Australian sweet lupin (*Lupinus angustifolius*) seed coat by HPLC-DAD-ESI-MS/MS. (Elsevier, Ed.) *Food Research International*, 116, 1153-1162. doi:10.1016/j.foodres.2018.09.061
- Zhou, B., Parasher, S., & Rueter, M. (2010). *Estados Unidos Patente n° US 7709411 B2*.