



UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y AMBIENTALES

Trabajo de fin de carrera titulado:

**"REMEDIACIÓN DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS
CON METALES PESADOS E HIDROCARBUROS DE
PETRÓLEO, DEL ESTERO SALADO, GUAYAQUIL,
UTILIZANDO UN PROCESO HÍBRIDO DE SONOQUÍMICA
Y SUPEROXIDACIÓN"**

Realizado por:

IVÁN ANTONIO AVEIGA DEL PINO

Director de proyecto:

DR. LINO ARISQUETA HERRANTZ, Ph.D.

Como requisito para la obtención del título de:

MAGISTER EN GESTIÓN AMBIENTAL

Quito, 13 de SEPTIEMBRE de 2019

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, IVÁN ANTONIO AVEIGA DEL PINO, con cédula de identidad #050141936-0, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado a calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en el documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa vigente.



IVÁN ANTONIO AVEIGA DEL PINO
C.I.: 050141936-0

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

“REMEDIACIÓN DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS E HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO, DEL ESTERO SALADO, GUAYAQUIL, UTILIZANDO UN PROCESO HÍBRIDO DE SONOQUÍMICA Y SUPEROXIDACIÓN”

Realizado por:

IVÁN ANTONIO AVEIGA DEL PINO

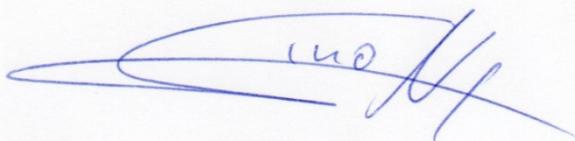
Como requisito para la obtención del título de:

MAGISTER EN GESTIÓN AMBIENTAL

Ha sido dirigido por:

DR. LINO ARISQUETA HERRANTZ, Ph.D.

Quien considera que constituye un trabajo original de su autor



Dr. Lino Arisqueta Herrantz, Ph D.
DIRECTOR

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

JOHANNA LUCIA MEDRANO BARBOZA

MIGUEL MARTÍNEZ-FRESNEDA

Después de revisar el trabajo presentado,
lo han calificado como apto para su defensa oral ante
el tribunal examinador



JOHANNA LUCIA MEDRANO BARBOZA



MIGUEL MARTÍNEZ-FRESNEDA

Quito, 13 de SEPTIEMBRE de 2019

DEDICATORIA

A mi familia

AGRADECIMIENTO

A la vida

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de actividades industriales que generan efluentes que descargan al Tramo A del ES	4
Figura 2: Clasificación de actividades industriales que generan efluentes que descargan al Tramo B del Estero Salado	5
Figura 3: Sitios de muestreo Tramo A y B del Estero Salado.....	6
Figura 4: Ubicación de los sitios de muestreo.....	14
Figura 5: El equipo está conformado por un tanque de almacenamiento (A), una bomba de sólidos (B), un generador de ozono (C), una lámpara UV y el reactor ultrasónico (E).....	16
Figura 6: Equipo modular híbrido	16
Figura 7: Comparación de los porcentajes de reducción de contaminantes de los sedimentos del ES obtenidos en 2014 y 2019	21

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Resultados de los monitoreos realizados en los tramos A y B del Estero	
Salado	7
Tabla 2: Relación entre constante de solubilidad K_{sp} y reacciones de oxidación.....	7
Tabla 3: Enfoques correctivos para el sedimento contaminado	8
Tabla 4: Resultados de las muestras tratadas por el sistema híbrido	18
Tabla 5: Costos de tratamiento de sedimentos contaminados con contaminantes orgánicos e inorgánicos	19
Tabla 6: Resultados trabajo BIOX 2014	20

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Resultados Análisis Químicos de Sedimentos 2019.....	29
Anexo 2. Resultados Análisis Químicos de Sedimentos 2014.....	32

RESUMEN

En este estudio se planteó la utilización de un prototipo híbrido, que utiliza ultra sonido, un generador de ozono In Situ y rayos UV, para desorber metales pesados y oxidar compuestos orgánicos persistentes ubicados en sedimentos del estero Salado de Guayaquil. Esta alternativa de remediación reduce ostensiblemente los costos de implementación, no genera contaminación secundaria (productos o desechos de tratamiento) y es de fácil aplicación. El procedimiento experimental consistió en someter los sedimentos contaminados (Cd 1,4 mg/kg, Hg 0,38 mg/Kg, Pb 41.7 mg/Kg, Cr 27.3 mg/Kg, Cu 91.2 mg/Kg, TPH 2.184,9, g/Kg) en un reactor constituido por una sonda ultrasónica de 500 W, con un flujo de ozono de 2000 mg/h y luz ultravioleta en un sistema cerrado y de flujo continuo. La muestra, tratada después de 20 minutos se la centrifugó a 2500 rpm, se colectó la fase sólida y se analizó. La fase sólida exhibió los siguientes porcentajes de reducción de metales pesados: Cd 53,57 %, Hg 42.11 %, Pb 51.8 % Cr 59.51 %, Cu 18.53 %, TPH 71.76 %. El reactor híbrido demostró su efectividad al extraer los metales pesados de los sedimentos, en promedio 45.1% y de oxidar los hidrocarburos de petróleo, evidenciando su potencial aplicación en la remediación de sedimentos altamente contaminados.

Palabras claves: Metales pesados, ultrasonido, desorción, oxidación, radicales libres, sedimentos, hidrocarburos de petróleo.

SUMMARY

This study considered the use of a hybrid prototype, which uses ultra sound, an In Situ ozone generator and UV rays, to desorb heavy metals and oxidize persistent organic compounds located in sediments of the Salado estuary of Guayaquil. This remediation alternative significantly reduces implementation costs, does not generate secondary pollution (products or waste treatment) and is easy to apply. The experimental procedure consisted of submitting the contaminated sediments (Cd 1.4 mg / kg, Hg 0.38 mg / Kg, Pb 41.7 mg / Kg, Cr 27.3 mg / Kg, Cu 91.2 mg / Kg, TPH 2,184.9, g / Kg) in a reactor consisting of a 500 W ultrasonic probe, with an ozone flow of 2000 mg / h and ultraviolet light in a closed and continuous flow system. The sample, treated after 20 minutes of centrifugation at 2500 rpm, the solid phase was collected and analyzed. The solid phase exhibited the following heavy metal reduction percentages: Cd 53.57%, Hg 42.11%, Pb 51.8% Cr 59.51%, Cu 18.53%, TPH 71.76%. The hybrid reactor demonstrated its effectiveness by extracting heavy metals from sediments, on average 45.1% and from oxidizing petroleum hydrocarbons, evidencing its potential application in the remediation of highly contaminated sediments.

Keywords: Heavy metals, ultrasound, desorption, oxidation, free radicals, sediments, petroleum hydrocarbons.

1 INTRODUCCIÓN

El estero Salado (ES) se encuentra localizado en el estuario interno del Golfo de Guayaquil y abarca el 81% de los manglares del Ecuador, albergando una gran variedad de peces, crustáceos y moluscos de valor ecológico y comercial (Monserrate, Medina, & Calle, 2011). El ES recorre parte de Guayaquil, la ciudad más poblada del Ecuador, la cual en los últimos años ha sufrido un grave deterioro de la calidad de sus aguas como consecuencia de las actividades antropogénicas como las descargas de aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales, que son vertidas sin ningún tipo de tratamiento. Como consecuencia, este estuario se ha convertido en un reservorio de diversos contaminantes. (Pernia, y otros, 2018).

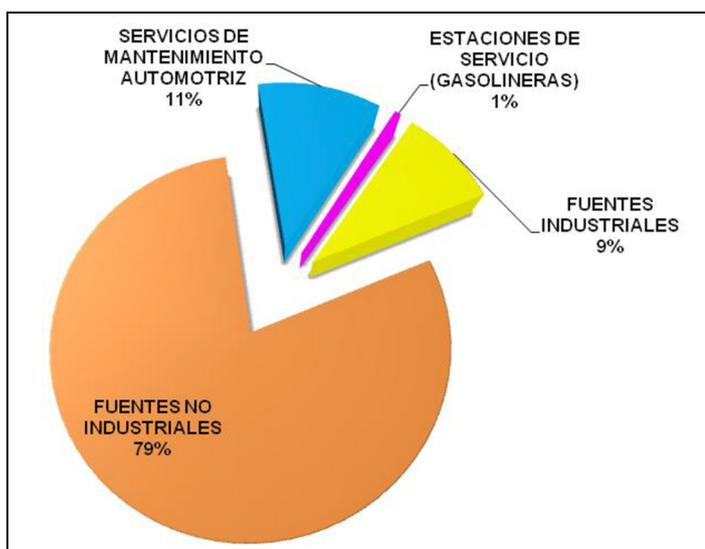
Estudios realizados por el Proyecto, “Guayaquil Ecológico” del Ministerio del Ambiente, componente Estero Salado en el período 2010 - 2013, describe que la situación del ES en los tramos conocidos como “A” (Urdesa - Kennedy) y “B” (Urdesa-Miraflores), pertenecientes al Distrito V, son afectados por la descargas de aguas industriales y domésticas, con altas demandas bioquímicas de oxígeno (DBO) por encima de 20mg/L y bajas concentraciones de oxígeno (<1mg/L) llegando a condiciones anóxicas, principalmente en bajamar. Los lodos presentes en estos tramos también presentan elevadas concentraciones de sulfuros y DBO y elevadas concentraciones de mercurio y plomo (Ministerio del Ambiente, 2010).

Hasta el mes de diciembre del 2013 se identificaron 132 empresas que descargan sus afluentes en las cuencas de aguas lluvias que desembocan en el ES. En cuanto a la gestión de descargas de efluentes al sistema de alcantarillado sanitario (AS), se han identificado 80.252 usuarios no conectados al AS, de los cuales 35.247 predios son residenciales y 2.162

son predios industriales, comerciales o pertenecientes a instituciones educativas que no están conectados al AS existente. Los restantes 42.843 corresponden a usuarios de distritos donde no existe AS todavía (Ministerio del Ambiente, 2010).

El catastro industrial de la cuenca de drenaje del Tramo A (Fig. 1) del ES (Municipalidad de Guayaquil, 2017), reporta que la actividad que más genera descargas son las no industriales, seguida por descargas de mantenimientos automotrices, fuentes industriales y gasolineras:

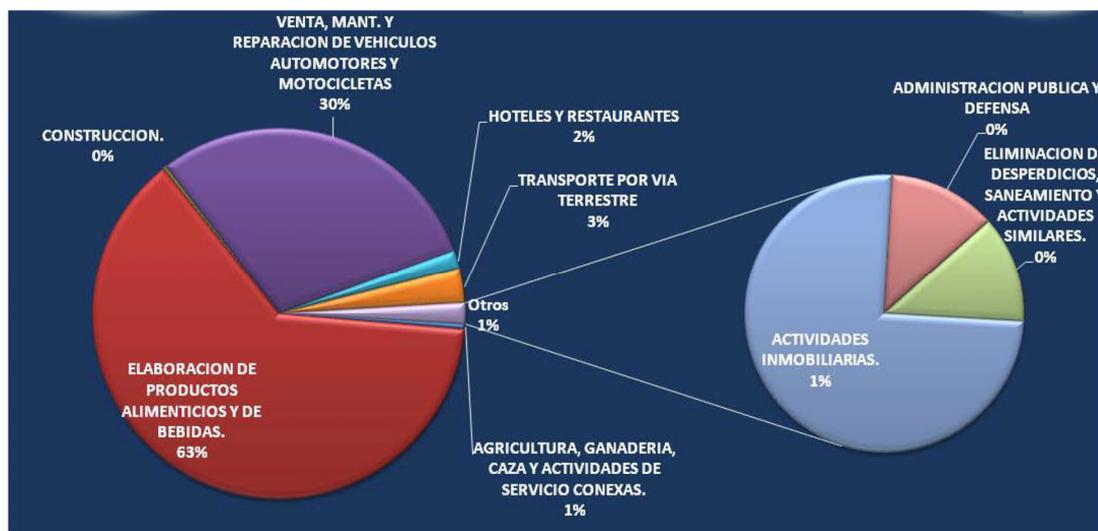
Figura 1: Clasificación de actividades industriales que generan efluentes que descargan al Tramo A del ES



Fuente: (Municipalidad de Guayaquil, 2017)

El catastro industrial de la cuenca de drenaje del Tramo “B” del ES (Fig. 2) correspondiente a la zona industrial Juan Tanca Marengo, reporta que la mayor fuente de descarga son las actividades de elaboración de alimentos (63%), seguida por actividades automotrices (30%) y un 7% de otras actividades (Municipalidad de Guayaquil, 2017).

Figura 2: Clasificación de actividades industriales que generan efluentes que descargan al Tramo B del Estero Salado



Fuente: (Municipalidad de Guayaquil, 2017)

Otra de las fuentes contaminantes es el vertido de los desechos sólidos en las márgenes y en el cauce del ES. De acuerdo a los resultados obtenidos del muestreo del estudio de Morante, Carrión, Romero, & Garcés (2010), el total de basura (biodegradables, plásticos, maderas y otros) llega a 18.785 kg/mes. Esto equivale aproximadamente 230 toneladas de desechos sólidos son vertidos por año al ES (Morante, Carrión, Romero, & Garcés, 2010).

Las aguas superficiales del estero Salado reciben descargas de diversos residuos líquidos y sólidos a partir de dos fuentes principales:

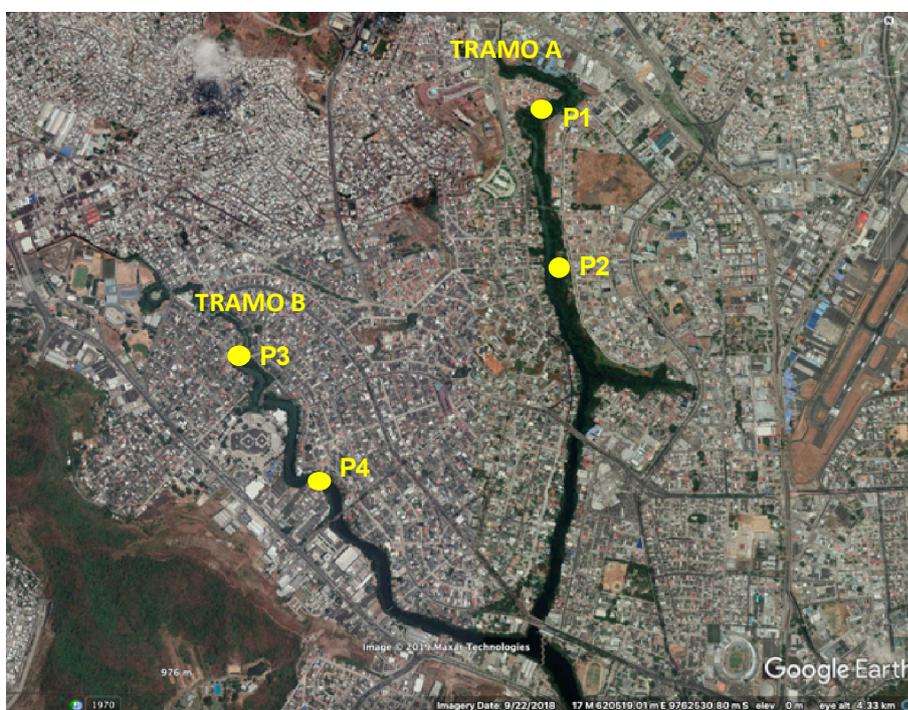
- 1) Las fuentes puntuales como los efluentes municipales e industriales.
- 2) Las fuentes difusas como la escorrentía agrícola, arrastre de suelo y partículas en el aire.

Los contaminantes presentes en estas descargas, al llegar al estero, se dispersan y toman varias vías: descomposición por acción microbiana; acumulación en los sedimentos; bioacumulación en organismos acuáticos; foto-oxidación; muchos otros se diluyen (EPA, 2005).

Los sedimentos contaminados son suelos, arena, materia orgánica o minerales que se acumulan en el fondo de un cuerpo de agua y contienen materiales tóxicos o peligrosos que pueden afectar negativamente la salud humana o el medio ambiente. Pueden lavarse de la tierra, depositarse del aire, erosionarse de los bancos o lechos acuáticos, o formarse a partir de la descomposición o la acumulación de minerales bajo el agua (EPA, 2005).

En los estudios realizados entre el año 2004 y el 2014 Aveiga, (2004), (2014) en los tramos A y B del Estero Salado (Fig. 3), se determinó que los sedimentos son el estrato más afectado, contaminados por hidrocarburos totales de petróleo (TPH), cadmio, plomo, níquel, mercurio, arsénico (Tabla 1) y que los contaminantes metálicos están en forma de sulfuros los cuales pueden ser transformados a sulfatos solubles, durante el proceso de descontaminación de los sedimentos (Tabla 2).

Figura 3: Sitios de muestreo Tramo A y B del Estero Salado¹



Fuente: (Aveiga, 2014)

¹ Plano de ubicación del muestreo de sedimentos. Los puntos 1 y 2 se encuentran ubicados en el Tramo A y los puntos P3 y P4 se encuentran en el Tramo B.

Tabla 1: Resultados de los monitoreos realizados en los tramos A y B del Estero Salado²

Contaminante (mg/kg)	P1	P2	P3	P4	LMP
Cd	6.5	0.91	1	1.24	0.5
Cr	64	70	82	92	20
Hg	12.45	8.5	6.1	10	0.1
Cu	73.6	92.1	84.1	80.25	30
Pb	52.7	42.3	31.2	53	25
TPH	5160	5219	2120	3465	0.1

Fuente: (Aveiga, 2014)

Tabla 2: Relación entre constante de solubilidad Ksp y reacciones de oxidación³

Sulfuros metálicos	Constante de solubilidad (Ksp)	Reacciones requeridas para la desorción
CrS	1×10^{-4}	$\text{CrS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
CdS	1.4×10^{-28}	$\text{CdS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CdSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
PbS	5×10^{-29}	$\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
CuS	1×10^{-44}	$\text{CuS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 4 \text{O}_2$
		$\text{CuS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
HgS	4×10^{-54}	$\text{HgS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$

La estrategia de manejo de sedimentos contaminados se compone de seis componentes: evaluación, prevención, remediación, manejo de material dragado, investigación y divulgación (EPA, 2005).

Para la elección de los procesos de remediación de los ramales estudiados y caracterizados, se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones técnicas: volumen de tratamiento, tolerancias, área, caracterización de la contaminación (nº de contaminantes),

² LMP: límite máximo permitido según Tabla 2. Criterios de calidad de Suelo. Anexo 2. TULSMA. Los puntos de monitoreo P1, P2, P3 y P4 corresponden a los indicados en la figura 3. Todas las muestras fueron tomadas a 3 metros de profundidad.

³ Se indican las constantes de solubilidad de los sulfuros de cromo, cadmio, plomo, cobre y mercurio y las reacciones de oxidación de cada uno de ellos necesarios para que los compuestos finales oxidados (sulfatos) se puedan liberar a un medio acuoso.

tipo de sedimento, residuos aceptables, eficiencia de la técnica, profundidad del agua y regímenes de flujo, logística, recursos que pueden ser afectados y calidad de agua deseada (EPA, 2005).

Existen dos enfoques utilizados para este propósito (EPA, 2005), técnicas *in situ* y *ex situ* (Tabla 3). Las técnicas reseñadas en la Tabla 3, no brindarán la solución para el tratamiento de los sedimentos contaminados del ES, debido a las condiciones físicas, ubicación geográfica y la cantidad heterogénea de contaminantes, constituidos por una mezcla de compuestos orgánicos y una variedad de metales pesados. Ante este hecho, se hace necesario investigar nuevos procesos que permitan recuperar los sedimentos contaminados y que posean ventajas económicas y técnicas.

Tabla 3: Enfoques correctivos para el sedimento contaminado⁴

Enfoques <i>in situ</i>	Enfoques <i>ex situ</i>
<p>Taponada <i>In Situ</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tapas granulares de una capa. • Tapas granulares de múltiples capas. • Combinación de tapas granulares / geotextiles. <p>Recuperación natural monitoreada:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aislamiento físico u otros procesos. • Transformación química / secuestro • Transformación biológica / secuestro <p>Enfoques híbridos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Colocación de capas finas de arena u otro material para mejorar la recuperación mediante deposición natural. <p>Tratamiento <i>in situ</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aditivos de capas reactivas / biodegradación mejorada. 	<p>Dragado:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hidráulico, mecánico o combinado / híbrido y transporte a tierra. • Tratamiento de sedimentos dragados y / o agua eliminada. • Eliminación de sedimentos dragados o residuos de tratamiento en vertederos de tierras altas, disposición limitada instalación u otra ubicación • Relleno del área dragada, según sea necesario o apropiado <p>Excavación:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Desviación del agua o desagüe. • Excavación de sedimentos y transporte en etapas o procesamiento. • Tratamiento de sedimentos excavados. • Eliminación de sedimentos excavados o residuos de tratamiento en vertederos de tierras altas, instalaciones de eliminación confinada u otra colocación. • Relleno del área excavada, según sea necesario o apropiado.

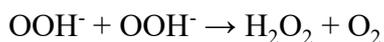
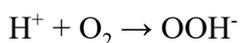
Fuente: (EPA, 2005)

⁴ Descripción de los enfoques *In Situ* y *Ex Situ*, con las diferentes técnicas utilizadas para cada caso

La irradiación ultrasónica aplicada en suelos y sedimentos contaminados puede aumentar la desorción y movilización de contaminantes, así como la porosidad y la permeabilidad de los suelos a través de la cavitación ultrasónica (Wei, 2015); (Chung & Kamon, 2000); (Meegoda & Ruvini, 2001). Las ondas ultrasónicas promueven la formación de radicales oxidativos libres y fuertes que conducen a la oxidación de contaminantes (Flores, Blass, & Domínguez, 2007) y la alta temperatura local y la presión que se forman durante la cavitación ultrasónica posibilitan destruir contaminantes mediante procesos de pirólisis (Flores, Blass, & Domínguez, 2007). El uso de ultrasonido también trae varias ventajas, como la no generación de productos de descomposición peligrosos, además, los equipos son compactos y transportables y permiten el tratamiento *in situ* (Collings, Farmer, Gwan, Pintos, & Leo, 2006).

Como cualquier onda de sonido, el ultrasonido se transmite a través de una serie de ciclos de compresión y rarefacción inducidos en las moléculas del medio a través del cual la onda pasa (Collings, Gwan, & Sosa-Pintos, 2010). Los ciclos de compresión empujan las moléculas juntas, mientras que los ciclos de expansión las separan. A una potencia suficientemente alta, asociada con una presión negativa alta, el ciclo de rarefacción (reducción de densidad) puede exceder las fuerzas atractivas de las moléculas del líquido y se formarán burbujas de cavitación. Cuando la cavidad alcanza un tamaño crítico, la cavidad implosiona, produciendo un calentamiento local intenso (hasta ~ 5000 K) y presiones muy elevadas (hasta ~ 1000 atm) en tiempos de vida menores a un microsegundo. Esto implica la existencia de un calentamiento y velocidades de enfriamiento ($>10^9$ K/s) (Mason, Riera, Vercet, & López-Buesa, 2005). Se ha especulado que se obtiene agua supercrítica transitoria durante el colapso de las burbujas de cavitación generadas sonolíticamente (Villeneuve, Alberti, Steghens, Lancelin, & Mestas, 2009). La sonólisis en agua conduce a la formación

de radicales reactivos OH^- y H^+ que luego experimentan las siguientes reacciones para producir H_2O_2 (Villeneuve, Alberti, Steghens, Lancelin, & Mestas, 2009):



Las reacciones sonoquímicas se pueden alterar tanto por condiciones ultrasónicas (frecuencia, potencia) como experimentales (temperatura, pH, tipos de materiales). El efecto principal de la frecuencia es cambiar el tamaño crítico de una cavidad antes de la implosión (el radio resonante de una burbuja es inversamente proporcional a la frecuencia ultrasónica, una frecuencia más alta produce un radio de resonancia más bajo y una duración más corta de la implosión), esto no cambia significativamente el proceso de cavitación. Por otro lado, la dinámica del crecimiento de la cavidad y las implosiones dependen en gran medida de las condiciones locales tales como estados (líquido, superficies sólidas extendidas en líquidos o partículas sólidas), características (presión de vapor del disolvente, viscosidad, tensión superficial, densidad, etc.) de los materiales y el gas ambiental en el líquido circundante (relación de capacidad calorífica, conductividad térmica y solubilidad). La cavitación es favorecida por los líquidos de alta presión de vapor, baja densidad, baja tensión superficial y baja viscosidad. También se produce una mejor cavitación con el aire ambiental, con mayor relación de capacidad de calor, menor conductividad térmica y mayor solubilidad (Chowdhury & Viraraghavan, 2009); (Rooze, Rebrov, Schouten, & Keurentjes, 2013). Cabe señalar que, a diferencia de la mayoría de las reacciones químicas, las reacciones sonoquímicas disminuyen al aumentar la temperatura ambiente. Se debe a que cuanto más

alta es la temperatura ambiente, más vapor extra hay dentro de la cavidad, lo que amortigua la implosión de la cavidad y disminuye la temperatura de este colapso.

El ultrasonido de baja frecuencia se ha utilizado en muchos suelos (lodos): Estudios de lavado para la desorción de líquidos en fase no acuosa, como aceite vegetal (Kim & Wang, 2003) e hidrocarburos de petróleo diésel, (Feng, Lorenzen, Aldrich, & Mare, 2001); (Feng & Aldrich, 2000) petróleo crudo, betún, etc. (Song, Li, Hu, & Thring, 2013); (Ning, Wenxiang, Pingfang, & Xiaoping, 2009). Estos procesos de lavado a veces se combinaban con surfactantes (Khim, y otros, 2006), aire flotante (Ning, Wenxiang, Pingfang, & Xiaoping, 2009) o mezcla mecánica (Song, Li, Hu, & Thring, 2013). La desorción inducida por ultrasonido se basa en los mecanismos de rotura física de los enlaces por puntos calientes, impacto en la superficie de las partículas, fragmentación de hidrocarburos de cadena larga por microjet y microstreaming generado por vórtices acústicos en los poros del suelo (Feng & Aldrich, 2000). Los resultados experimentales indican que la ultrasonicación puede mejorar considerablemente la eliminación de los aceites y que el nivel de mejora depende de factores tales como la potencia ultrasónica, el caudal de lavado con agua y el tipo de suelo. Cuanto más fino sea el tamaño de la partícula, mayor será el área de la superficie y la fuerza capilar, lo que reducirá la eficiencia de eliminación (Song, Li, Hu, & Thring, 2013); (Khim, y otros, 2006). La eliminación aumenta ligeramente con la intensidad de potencia, pero solo hasta un cierto nivel (Kim & Wang, 2003).

Se ha descrito que el ultrasonido de potencia de 20 kHz puede descomponer los siguientes contaminantes: herbicidas; pesticidas como atrazina, simazina, lindano, 2,4,5-T, tributilina, endosulfán, bifenilos policlorados, dicloro difenil tricloroetano (DDT) hidrocarburos aromáticos policíclicos e hidrocarburos de petróleo (Collings & Gwan, 2010); (Mason, Collings, & Sumel, 2004) en suelos y sedimentos. Se observa que la formación de

radicales fue insignificante, pero la pirólisis dominaba en las reacciones de cavitación en lodos (Collings & Gwan, 2010).

Si bien la irradiación germicida ultravioleta (UV-C) ha sido ampliamente conocida y utilizada, la desinfección UV a menudo se ve obstaculizada por los sólidos suspendidos ya que dispersan la luz UV y proporcionan protección a las bacterias. Las nuevas técnicas de desinfección que combinan ultrasonidos de pretratamiento de baja frecuencia (20-40 kHz) y una posterior irradiación ultravioleta han demostrado ser eficaces y rentables (Jin, Li, Xie, Zhao, & Wang, 2013); (Lakeh, Kloas, Jung, Ariav, & Knopf, 2013); (Blume & Neis, 2004). En relación a la descomposición de compuestos orgánicos (naftaleno y pesticidas) se ha reportado que la fotodegradación oxidativa utilizando UV- ozono y UV – peróxido de oxígeno es muy efectiva (Mahmoudkhani, y otros, 2016); (Kowalska, Janczarek, Hupka, & Gryniewicz, 2004).

En varios estudios se ha determinado que el ultrasonido combinado con el ozono destruye contaminantes orgánicos, especialmente para el tratamiento de aguas residuales que poseen tintes (Gültekin & Ince, 2006); (Ince & Güyer, 2001).

La degradación de los tintes reactivos, utilizando ultrasonido (300 kHz, 520 kHz) y ozono por separado, por un lado, y combinados por otro, demostró que la efectividad del ultrasonido fue menor que el ozono para el blanqueo (decoloración) y la mineralización; sin embargo, la eficacia del tratamiento con ozono y ultrasonido combinados, es alta (Gültekin & Ince, 2006). Esta mejora sinérgica se atribuyó a los efectos mecánicos del ultrasonido para mejorar la transferencia de masa de ozono, para acelerar sus reacciones directas con los colorantes y la generación de especies radicales en exceso a partir de la sonólisis del agua (Gültekin & Ince, 2006). Además, la oxidación de ozono asistida por ultrasonido de baja frecuencia (20 kHz) demostró ser un proceso rápido, eficiente y de bajo consumo de energía,

para decolorar las aguas residuales con alta concentración de verde de malaquita (tinte de trifenilmetano) (Zhou, Guo, Yang, & Ren, 2012).

La ozonización combinada con la ultrasonicación, utilizada en la degradación del p-aminofenol (PAP) dio como resultado la eliminación del 70 % del PAP a 10 minutos y del 90% del PAP a 30 minutos, comparándolo con los resultados al usar solo ultrasonicación (3% a los 10 minutos y 4% a los 30 minutos). La eficiencia de la combinación de ozono y ultrasonido (88% y 99%). % a los 10 y 30 minutos) excedió incluso la suma de los que usaron ozono y ultrasonido solo. Se explicó que la sinergia observada en el tratamiento combinado se debía principalmente a los efectos de la sonólisis en la mejora de la descomposición del ozono en las burbujas colapsadas para producir radicales libres adicionales (He, Song, Ying, Xu, & Chen, 2007).

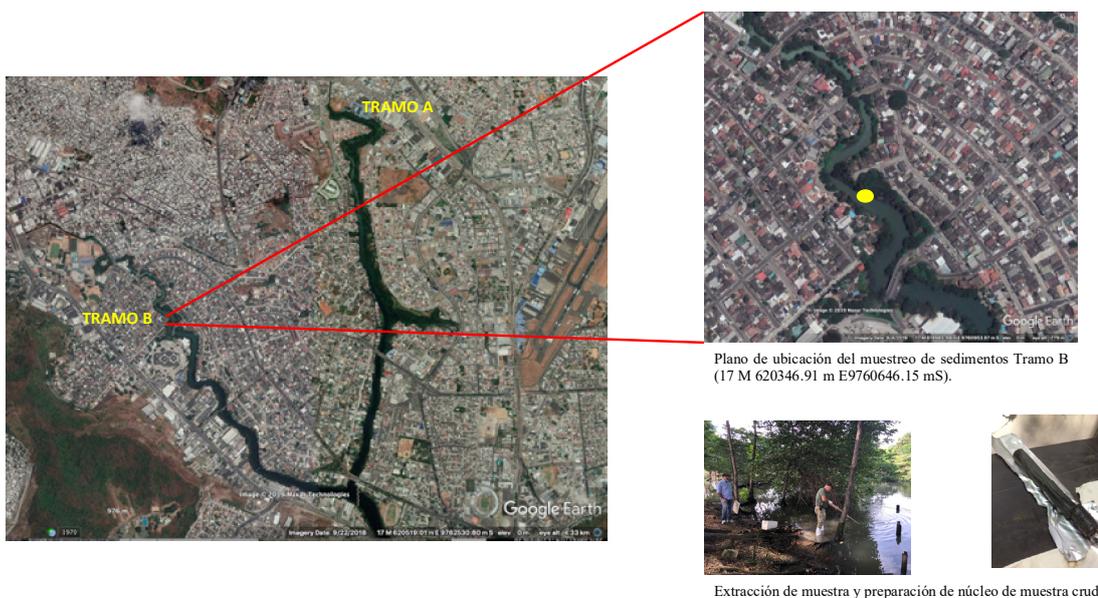
Por las razones, señaladas anteriormente, en estudio se plantea determinar si el efecto combinado de ultra sonido, la acción oxidativa del ozono y los UV puede acelerar efectivamente la liberación de metales pesados de los sedimentos contaminados (desorción) a la fase acuosa a través de sus fenómenos extremos (efectos físicos, químicos y térmicos). Esta alternativa no genera contaminación secundaria (productos o desechos de tratamiento) y es de fácil aplicación (Collings, Farmer, Gwan, Pintos, & Leo, 2006). Además, se analizará el efecto del tiempo sobre la eficiencia de desorción de los metales pesados y la degradación de compuestos orgánicos persistentes, comparando dos tiempos de tratamiento de 15 y 20 minutos respectivamente. Por último, se comparará el coste de esta metodología con el de otros métodos de remediación de lodos calculados por la EPA (2005), con la intención de analizar su viabilidad para la limpieza de sedimentos a gran escala.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de la muestra

Se extrajeron 40 Kg de sedimentos húmedos obtenidos del Estero Salado (ES) de Guayaquil, en la calle Humberto Ferreti (17 M 620346.91 m E9760646.15 mS) del Tramo B (Miraflores). La muestra se homogeneizó y se tamizó a un diámetro de 0,5 cm para eliminar material grueso (hojas, rocas, conchas y material vegetal). Posteriormente, se tomó una muestra de 500 g, se almacenó en papel aluminio, se refrigeró a 4 grados centígrados y se transportó a un laboratorio calificado por el SAE para las determinaciones de Hg, Cr, Ni, Pb, pH, y TPH.

Figura 4: Ubicación de los sitios de muestreo⁵



Plano de ubicación del muestreo de sedimentos Tramo B (17 M 620346.91 m E9760646.15 mS).

Extracción de muestra y preparación de núcleo de muestra cruda.

⁵ Plano de ubicación del muestreo de sedimentos Tramo B (17 M 620346.91m E9760646.15 mS)

2.2 *Análisis químicos*

Para el análisis de los metales pesados se utilizó el método EPA 30512, que consiste en la extracción ácida de los metales pesados con HCl concentrado y calentamiento por microondas. Las muestras procesadas de esta manera, enfriadas y filtradas, se midieron en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Helmer AAnalyst 300 (SAE, 2018).

Para el análisis de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) se utilizó el método EPA 3550B, que utiliza ultrasonido y cloruro de metileno/acetona para la extracción, y medida en un espectrofotómetro IR Shimadzu FTIR 8400 S (SAE, 2018).

2.3 *Diseño del equipo experimental*

El equipo fue diseñado utilizando un tanque cuadrado de 20 L, para contener la mezcla de sedimentos. Este contenedor está conectado a una bomba de sólidos (Grundfos de 0,5 HP), que envía los sedimentos a una tubería acoplada a una lámpara de UV de 35 W (VH200-V, VIQUA), que descarga los sedimentos hacia el reactor de ultra sonido de 500 W (Cheersonic 20khz). Éste vierte su contenido nuevamente en el contenedor de sedimentos. El ozono es inyectado a la entrada del reactor ultrasónico, con un equipo Ozonoline de 2000 mg/h (Figura 5 y 6). Utilizando este equipo se procesaron los lodos por recirculación por 20 minutos.

Después, los sedimentos colectados del contenedor se sometieron a centrifugación por 10 minutos a 2300 rpm, en una centrífuga Sorvall GLC-2B. Se colectaron las dos fases por separado, el sólido y el líquido. El sólido fue enviado al laboratorio calificado por el SAE para el análisis respectivo tal y como se indica en el apartado 2.2 de resultados (Anexo 1).

Figura 5: El equipo está conformado por un tanque de almacenamiento (A), una bomba de solidos (B), un generador de ozono (C), una lámpara UV (D) y el reactor ultrasónico (E).

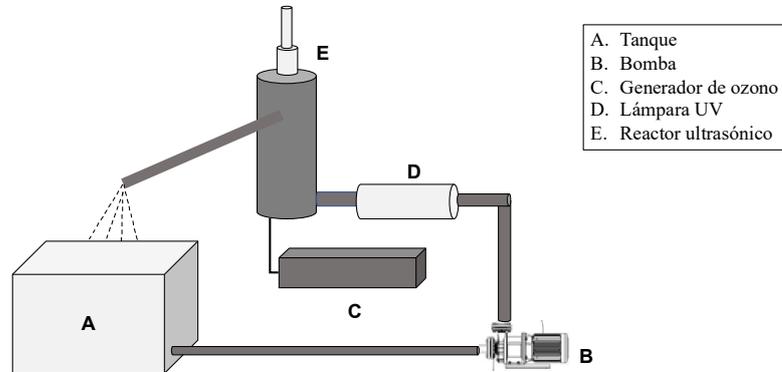


Figura 6: Equipo modular híbrido⁶



2.4 Estimación de los costes del procedimiento híbrido

El precio por metro cúbico, para la implementación del sistema híbrido, se calculó utilizando el costo unitario por rubro. Cada precio unitario, a su vez, incorpora los siguientes

⁶ Equipo modular híbrido montado en una estructura de metal.

componentes: equipos, mano de obra, materiales, y transporte como costos directos, y como costos indirectos un porcentaje del 18%. (Utilidad aceptada en contratos con entes públicos, SERCOP).

La metodología de cálculo utilizada por la EPA (2005), para determinar el valor por metro cúbico de las tecnologías de remediación de sedimentos contaminados indica que la base para una estimación de costos puede incluir una variedad de fuentes, incluidas curvas de costos, costos unitarios genéricos, información del proveedor, guías de estimación de costos estándar y estimaciones similares, modificadas para el sitio específico. Los procedimientos de cálculo son básicamente similares y comparables con los señalados con la EPA.

3 RESULTADOS

En la tabla 4, se presentan los resultados de las determinaciones químicas realizadas en el sedimento crudo y las dos pruebas de tratamiento a diferentes tiempos: 15 y 20 min (Anexo 1):

Tabla 4: Resultados de las muestras tratadas por el sistema híbrido⁷

Contaminante	Muestra cruda (mg/kg)	Tratado D. (mg/kg)	Tratado E. (mg/kg)	Reducción %
Cd	1.4	1	0.65	53.57
Hg	0.38	0.25	0.22	42.11
Pb	41.7	24.6	20.1	51.8
Cr	27.3	15.1	11	59.71
Cu	91.2	80.4	74.3	18.53
TPH	2184.9	937	617	71.76

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos con el sistema híbrido. Se obtuvieron reducciones en la concentración de los contaminantes de alrededor del 50% en los compuestos analizados, con la excepción del Cu, cuya reducción fue considerablemente menor (18,53%) y los TPH cuya reducción superó el 70%. Los resultados muestran también que el tiempo de tratamiento mejora la descontaminación de los sedimentos entre un 10 y un 30% según el contaminante.

Los costos de remediación para sitios contaminados con metales pesados e hidrocarburos de petróleo, dependen de la técnica utilizada, generalmente, están enfocados

⁷ Resultados comparativos entre la muestra cruda, la muestra D tratada por 15 min y la muestra E tratada por 20 min. (Anexo 2, resultados analíticos). TPH.

a un solo tipo de contaminante (inorgánicos u orgánicos). Pudiéndose utilizar combinados, haciendo que el precio por metro cúbico sea más elevado.

En la Tabla 5 se muestran los precios de distintos métodos de remediación de sedimentos según la EPA (2005). Tal y como puede observarse, el método híbrido propuesto en este trabajo reduce de manera notable los costes por m³ de sedimento. Es casi un 60% menos costoso que el más barato de los métodos alternativos (biológico), y 20 veces más barato que el tratamiento térmico más costoso (incineración).

Tabla 5: Costos de tratamiento de sedimentos contaminados con contaminantes orgánicos e inorgánicos⁸

	TECNOLOGÍA DE REMEDIACIÓN	CONTAMINANTE	COSTO \$/m³	
Costo según EPA (2005)	Tratamiento Biológico	Orgánicos	197	
	Tratamientos físico – químicos	Cloración	Orgánicos	657
		Extracción por solventes	Orgánicos	789
		Lavado de sedimentos	Metales pesados/orgánicos	526
		Solidificación/estabilización	Metales pesados	217
	Tratamiento Térmico			
	Incineración	Orgánicos	1776	
Desorción termal	Orgánicos	618		
Costo BIOX 2014	Tratamiento Híbrido	Metales pesados/orgánicos	86	

Fuente: (EPA, 2005)

⁸ Contrastados con el costo calculado por BIOX en el 2014.

4 DISCUSIÓN

En el presente trabajo se empleó un sistema híbrido que combina ultrasonido y ozono con radiación ultravioleta, para la descontaminación de sedimentos del estero Salado (ES) de Guayaquil. Los resultados muestran que es un método eficaz para la eliminación de metales pesados y TPH (Tabla 4) con reducciones en la concentración de contaminantes cercanas al 50% para el tratamiento de 20 minutos y con un costo menor al de otras alternativas (Tabla 5), siendo particularmente eficaz para la eliminación de TPH.

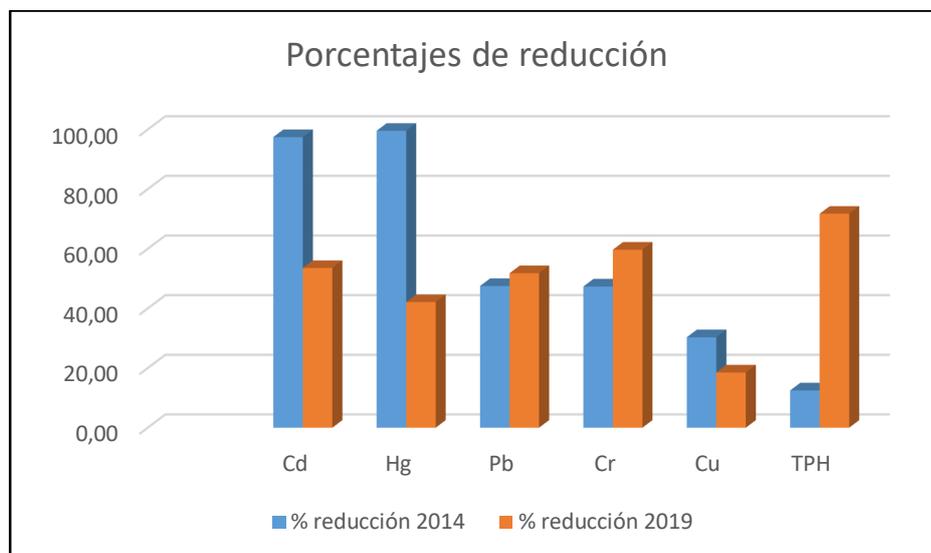
En el año 2014 la empresa BIOX contrató con el Ministerio del Ambiente la remediación de 500 m³ de suelos contaminados del estero Palanqueado del estero Salado de la ciudad de Guayaquil. En aquella ocasión se empleó un sistema que combinaba ultrasonido y ozono, pero sin generador ultravioleta (BIOX, 2014). La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos para la muestra cruda y para la tratada y la Figura 7, muestra la comparación entre los resultados obtenidos con el método de 2014 y el de 2019.

Tabla 6: Resultados trabajo BIOX 2014⁹

Parámetro	Muestra cruda. mg/kg	Tratado A. mg/kg	Tratado B. mg/kg	Tratado C. mg/kg	Promedio. mg/kg	Reducción. %
Cd	19.35	0.50	0.48	0.50	0.49	97.45
Hg	32.15	0.10	0.20	0.10	0.13	99.59
Pb	42.55	21.00	22.00	24.00	22.33	47.51
Cr	46.80	25.00	24.00	24.90	24.63	47.36
Cu	85.45	58.00	58.00	62.60	59.53	30.33
TPH	367.25	318.00	322.00	324.00	321.33	12.50

⁹ Concentraciones iniciales de cadmio, mercurio, plomo, cromo, cobre y THP Se muestran los resultados de la misma muestra analizada por triplicado en 3 días consecutivos (A, B, C) y su promedio.

Figura 7: Comparación de los porcentajes de reducción de contaminantes de los sedimentos del ES obtenidos en 2014 y 2019



Los resultados muestran que el procedimiento híbrido empleado en el presente trabajo es más eficaz que el empleado en 2014, que no incluía la radiación ultravioleta, para el Pb, el Cr y los TPH. Sin embargo, resultó bastante menos eficaz para Cd, Hg y Cu. Estos resultados pueden estar relacionadas con el hecho de que las concentraciones iniciales de la muestra cruda, sin tratar, fueron muy distintos para Cd, Hg y TPH. Las concentraciones de Cd y Hg fueron mucho más elevadas en 2014 (13 y 84 veces, respectivamente) y el Cu más elevado en 2019 (6 veces). Sin embargo, los valores de concentraciones finales para Cd y Hg fueron muy similares por lo que probablemente no pueda decirse que la eficacia para el Cd y el Hg fuera mayor en 2014, sino que había mucho más contaminante que eliminar. Es posible que para el TPH suceda algo similar, pero a la inversa, donde se consiguió un mayor porcentaje de descontaminación en 2019 pero partiendo también de una concentración inicial superior. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las diferencias de rendimiento para TPH entre 2014 y 2019 fueron superiores a las obtenidas para el Cd y el Hg, partiendo de menores diferencias de concentración inicial. En el caso del Cu, no cabe responsabilizar de la menor

eficacia a esas diferencias, puesto que se partió de concentraciones muy similares. Por el mismo motivo, tampoco cabe responsabilizar del aumento de rendimiento para Pb y Cr a diferencias en las concentraciones iniciales.

Por otro lado, el generador de ozono empleado en 2014 fue de 20 g/h mientras que el de 2019 fue de tan solo 2 g/h y es posible que, para la desorción de Cd, Hg y Cu, que tienen las constantes de solubilidad más bajas entre los metales analizados, se requieran fuerzas físico – químicas más extremas para oxidarse y liberarse al medio acuoso.

Por último, las diferencias observadas entre los resultados de 2014 y 2019 pueden deberse a otras diferencias entre los sedimentos analizados como la presencia de silicatos sorbentes cargados negativamente, óxidos metálicos de carga variable y la cantidad de materia orgánica (MO) presente. La MO es el factor principal que afecta el secuestro de metales pesados en los sedimentos porque, al poseer multitud de sitios reactivos que van desde hidroxilos potencialmente aniónicos (R-OH), grupos carboxílicos (R-COOH), grupos tiol (R-SH), grupos amino (R-NH₂), grupos aromáticos (-Ar-) y restos alifáticos ([-CH₂-] n) que son las principales regiones no polares de la fase sólida del sedimento, facilita la formación de complejos con los metales pesados y contaminantes orgánicos (Thompson & Goyne, 2012).

Uno de los resultados más interesantes desde el punto de vista de la aplicabilidad del método descrito en este trabajo, es el muy significativo descenso del costo por m³ de sedimento descontaminado (80 % en promedio), comparado con otros métodos disponibles (Tabla 5). Esto hace que el empleo del tratamiento híbrido sea una alternativa factible para las Instituciones Públicas o empresas privadas que deban encarar procesos de remediación de sedimentos a gran escala.

5 CONCLUSIONES

1. El tratamiento híbrido de ultrasonido y ozono más ultravioleta es eficaz para la remediación de sedimentos contaminados con metales pesados e hidrocarburos de petróleo (TPH), con una remoción promedio del 45,1 % para los metales pesados y del 71.76 % para los TPH.
2. La inclusión de luz UV en el reactor híbrido, mejora la descontaminación de algunos metales pesados y de los hidrocarburos de petróleo (TPH) obtenida con el método de 2014.
3. El rendimiento en la descontaminación de los sedimentos contaminados depende del tiempo de exposición de los sedimentos al equipo híbrido, obteniéndose mejor desorción/oxidación con un mayor tiempo de exposición.
4. En referencia al aspecto económico, la propuesta del tratamiento híbrido representa un ahorro del 80 % en promedio, respecto a tratamientos indicados en la Tabla 5, representando una alternativa técnica y económica real para trabajos de remediación a gran escala de sedimentos altamente contaminados en sistemas estuarinos del Ecuador.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aveiga, I. (2004). *Estudios de Factibilidad y Monitoreo Físico Químico, para la recuperación del Estero Salado de Guayaquil*. Quito.
2. Aveiga, I. (2014). *Monitoreo Físico Químico de los tramos A y B del Estero Salado*. Quito.
3. BIOX. (2014). *Contrato Sgmc-Daj.C.01-2014*. Quito: Ministerio del Ambiente.
4. Blume, T., & Neis, U. (2004). Improved wastewater disinfection by ultrasonic pretreatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 333-336.
5. Chowdhury, P., & Viraraghavan, T. (2009). Sonochemical Degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2474-2492.
6. Collings, A., & Gwan, P. (2010). Ultrasonic destruction of pesticide contaminants in slurries. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 1-3.
7. Collings, A., Farmer, A., Gwan, P., Pintos, A., & Leo, C. (2006). Processing contaminated soils and sediments by high power ultrasound. *Minerals Engineering*, 19(5), 450-453. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S089268750500275X>
8. Collings, A., Gwan, P., & Sosa-Pintos, A. (2010). Large scale environmental applications of high-power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 1049-1053.
9. EPA. (2005). *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*. Obtenido de Environmental Protection Agency: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P1000R7F.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000%20Thru%202005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQField>
10. Feng, D., & Aldrich, C. (2000). Sonochemical treatment of simulated soil contaminated with diesel. *Advances in Environmental Research*, 4(2), 103-112.
11. Feng, D., Lorenzen, L., Aldrich, C., & Mare, P. (2001). Ex situ diesel contaminated soil washing. *Minerals Engineering*, 14(9), 1093-1100.

12. Flores, R., Blass, G., & Domínguez, V. (2007). Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 399-402. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406011101>
13. Gültekin, I., & Ince, N. (2006). Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: Effect of a-substituents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 208-214.
14. H., C., & Kamon, M. (2000). Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils. *Engineering Geology*, 77, 233-242. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013795204001668>
15. He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L., & Chen, J. (2007). p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(5), 568-574.
16. Ince, N., & Güyer, G. (2001). Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 49(3), 145-153.
17. J., M., & Ruvini, P. (2001). Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85(1-2), 73-89. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401002229>
18. Jin, X., Li, Z., Xie, L., Zhao, Y., & Wang, T. (2013). Synergistic effect of ultrasonic pretreatment combined with UV irradiation for secondary effluent disinfection. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(6), 1384-1389.
19. Khim, J., Kim, S., Lim, M., Yuan, Q., Hwang, A., Park, I.-C., & Kim, Y. (2006). Effect of Ultrasound on Surfactant Aided Soil Washing for Diesel Decontamination. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(7), 471-472.
20. Kim, Y., & Wang, M. (2003). Effect of ultrasound on oil removal from soils. *Ultrasonics*, 41(7), 539-542.
21. Kowalska, E., Janczarek, M., Hupka, J., & Gryniewicz, M. (2004). H₂O₂/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Wastewater Science and Technology*, 49(4), 261-266.
22. Lakeh, B., Kloas, W., Jung, R., Ariav, R., & Knopf, K. (2013). Low frequency ultrasound and UV-C for elimination of pathogens in recirculating aquaculture systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(5), 1211-1216.
23. Mahmoudkhani, F., Rezaei, M., Asili, V., Atyabi, M., Vaisman, E., Langford, C., & De Visscher, A. (2016). Benzene degradation in waste gas by photolysis and photolysis-ozonation: Experiments and modeling. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(6), 1-10.

24. Mason, T., Collings, A., & Sumel, A. (2004). Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(3-4), 205-210.
25. Mason, T., Riera, E., Vercet, A., & López-Buesa, P. (2005). Application of ultrasound. En D. Sun, *Emerging Technologies for Food Processing* (págs. 323–351). Londres: Academic Press Elsevier.
26. Ministerio del Ambiente. (Mayo de 2010). *Generación y Restauración de Áreas Verdes para la ciudad de Guayaquil: "Guayaquil Ecológico"*. Obtenido de <http://simce.ambiente.gob.ec/sites/default/files/documentos/anny/PROYECTO%20GUAYAQUIL%20ECOLOGICO%20F.pdf>
27. Monserrate, L., Medina, J. F., & Calle, P. (12 de diciembre de 2011). *Estudio de condiciones físicas, químicas y biológicas en la zona intermareal de dos sectores del estero salado con diferente desarrollo urbano*. Obtenido de <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/19190>
28. Morante, F., Carrión, P., Romero, P., & Garcés, D. (2010). Propuesta para la descontaminación del Estero Salado de Guayaquil (Ecuador) en base a estudios aplicados con zeolitas naturales. *Centro de Investigaciones y Proyectos Aplicados a Ciencias de la Tierra, Escuela Superior Politécnica del Litoral*, 1-13.
29. Municipalidad de Guayaquil. (20 de diciembre de 2017). *Catastro industrial de la ciudad de Guayaquil, 2018*. Obtenido de <https://www.guayaquil.gob.ec/OrdenesDia/2017/Órdenes%20del%20día%20del%20mes%20de%20diciembre%202017/2017-12-20%20Orden%20del%20día%20sesión%20ordinaria/2017-12-20%20Punto%203.pdf>
30. Ning, X., Wenxiang, W., Pingfang, H., & Xiaoping, L. (2009). Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 914–917.
31. Pernia, B., Mero, M., Cornejo, X., Ramírez-Prado, N., Ramírez, L., Bravo, K.,... Zambrano, J. (2018). Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el Estero Salado, Ecuador. *Enfoque UTE*, 9(2), 89-105. doi:<http://dx.doi.org/10.29019/enfoqueute.v9n2.246>
32. Rooze, J., Rebrov, E., Schouten, J., & Keurentjes, J. (2013). Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 1-11. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417712000910>
33. SAE. (28 de junio de 2018). *Alcance de Acreditación*. Obtenido de Servicio de Acreditación: https://www.acreditacion.gob.ec/wp-content/uploads/2018/07/2018_06_07-Anavanlab_ok.pdf
34. Song, X., Li, J., Hu, G., & Thring, R. (2013). Ultrasonic desorption of petroleum hydrocarbons from crude oil contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 48(11), 1378-1389.

35. Thompson, A., & Goyne, K. (2012). Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge*, 4(4), 7.
36. Villeneuve, L., Alberti, L., Steghens, J., Lancelin, J., & Mestas, J. (2009). Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(3), 339-344.
37. Wei, Z. (2015). *Characterizing ultrasonic systems for improved remediation of contaminated sediments*. Ohio: Ohio State University.
38. Zhou, X., Guo, W., Yang, S., & Ren, N. (2012). A rapid and low energy consumption method to decolorize the high concentration triphenylmethane dye wastewater: Operational parameters optimization for the ultrasonic-assisted ozone oxidation process. *Bioresource Technology*, 105, 40-47.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados Análisis Químicos de Sedimentos 2019

 <p>Accreditación N° SAE LEN 13-008 LABORATORIO DE ENSAYOS</p>	ANALÍTICA AVANZADA - ASESORÍA Y LABORATORIOS ANAVANLAB CIA. LTDA.				Muestra AAALab No: 10702-3 Pág 1 de 1
	La Primavera I, Leonardo Da Vinci S6-236 y Alberto Durero, Cumbayá. Contactos: 3550122 / 5143303 / servicioalcliente@aaalab.com.ec				
INFORME DE RESULTADOS No. 10702-3					
1.- DATOS GENERALES					
CLIENTE:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.	TELÉFONO:	0985302931		
DIRECCIÓN:	PASAJE CALIFORNIA E10-47 Y AV. 6 DE DICIEMBRE	ATENCIÓN A:	ING. IVAN AVEIGA		
2. INFORMACION DE LA MUESTRA					
INTEGRIDAD DE LA MUESTRA:	CUMPLE	LUGAR DE MUESTREO:	ESTERO SALADO		
TIPO DE MUESTRA:	SEDIMENTOS	FECHA DE MUESTREO:	03/06/2019		
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA: (Dada por el cliente)	SEDIMENTO CRUDO	RESPONSABLE DEL MUESTREO:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.		
FECHA DE RECEPCIÓN:	10/06/2019	PERÍODO DE REALIZACIÓN DE ANÁLISIS	10/06/2019 al 12/06/2019		
3. RESULTADOS :					
AA	PARAMETRO	METODO ANALITICO	UNIDADES	RESULTADO	**INCERTIDUMBRE + - % U
1	Cadmio	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	1.4	20
1	Mercurio	AAA-PE-S012/ EPA 7061 A / 7471 B, 3051.	mg/ kg	0.38	20
1	Plomo	AAA-PE-S011/EPA 3051/7061 A	mg/ kg	41.7	20
1	Cromo Total	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	27.3	20
1	Cobre	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	91.2	20
1	TPH	AAA-PE-S008/ EPA 3550 B	mg/ kg	2184.9	7,7
NOTAS:					
AA (Acreditaciones):		*Interpretaciones fuera del alcance de acreditación SAE		**Los valores de Incertidumbre se expresan en porcentaje y se han estimado con K=2, nivel de confianza 95,45%	
1: Ensayos que se encuentran dentro del alcance de acreditación SAE		N1: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite superior del método es inferior a la norma			
(*): Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación SAE		N2: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite de cuantificación del método es superior a la norma			
2: Ensayos subcontratados. En el apartado de observaciones se indica el laboratorio subcontratado. ANAVANLAB asume la responsabilidad por los análisis subcontratados.					
El presente informe solo afecta a las muestras identificadas en el apartado 2.		Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.			
Si el cliente suministró la muestra, los resultados aplican a la muestra como se recibió.					
4. OBSERVACIONES			INFORME APROBADO Y AUTORIZADO POR:  Lcda. Alejandra Hidalgo Gerente Técnica ANAVANLAB CIA. LTDA. Quito, 14 de junio del 2019		

 <p>Servicio de Acreditación Ecuatoriano Acreditación N° SAE LEN 13-006 LABORATORIO DE ENSAYOS</p>	ANÁLITICA AVANZADA - ASESORÍA Y LABORATORIOS ANAVANLAB CIA. LTDA.	 <p>ANAVANLAB</p>	Muestra AAALab No: 10702-2 Pág 1 de 1
	La Primavera I, Leonardo Da Vinci 56-236 y Alberto Durero, Cumbayá. Contactos: 3550122 / 5143303 / servicioalcliente@aaalab.com.ec		

INFORME DE RESULTADOS No. 10702-2

1.- DATOS GENERALES

CLIENTE:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.	TELÉFONO:	0985302931
DIRECCIÓN:	PASAJE CALIFORNIA E10-47 Y AV. 6 DE DICIEMBRE	ATENCIÓN A:	ING. IVAN AVEIGA

2. INFORMACION DE LA MUESTRA	INTEGRIDAD DE LA MUESTRA:	CUMPLE	LUGAR DE MUESTREO:	ESTERO SALADO
TIPO DE MUESTRA:	SEDIMENTOS		FECHA DE MUESTREO:	03/06/2019
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA: (Dada por el cliente)	MUESTRA TRATADA D		RESPONSABLE DEL MUESTREO:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.
FECHA DE RECEPCIÓN:	10/06/2019	PERÍODO DE REALIZACIÓN DE ANÁLISIS	10/06/2019 al 12/06/2019	

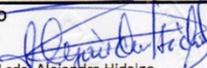
3. RESULTADOS :

AA	PARAMETRO	METODO ANALITICO	UNIDADES	RESULTADO	**INCERTIDUMBRE + - % U
1	Cadmio	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	0.8	20
1	Mercurio	AAA-PE-S012/ EPA 7061 A / 7471 B, 3051.	mg/ kg	0.25	20
1	Plomo	AAA-PE-S011/EPA 3051/7061 A	mg/ kg	24.6	20
1	Cromo Total	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	15.1	20
1	Cobre	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	80.4	20
1	TPH	AAA-PE-S008/ EPA 3550 B	mg/ kg	937	7,7

NOTAS:

AA (Acreditaciones):	*Interpretaciones fuera del alcance de acreditación SAE	**Los valores de incertidumbre se expresan en porcentaje y se han estimado con K=2, nivel de confianza 95,45%
1: Ensayos que se encuentran dentro del alcance de acreditación SAE	N1: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite superior del método es inferior a la norma	
(*): Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación SAE	N2: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite de cuantificación del método es superior a la norma	
2: Ensayos subcontratados. En el apartado de observaciones se indica el laboratorio subcontratado. ANAVANLAB asume la responsabilidad por los análisis subcontratados.		
El presente informe solo afecta a las muestras identificadas en el apartado 2. Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.		

Si el cliente suministró la muestra, los resultados aplican a la muestra como se recibió.

4. OBSERVACIONES	INFORME APROBADO Y AUTORIZADO POR:  Lcda. Alejandra Hidalgo Gerente Técnica ANAVANLAB CIA. LTDA. Quito, 14 de junio del 2019

 <p>Servicio de Acreditación Ecuatoriano Acreditación N° SAE LEN 13-006 LABORATORIO DE ENSAYOS</p>	ANÁLITICA AVANZADA - ASESORÍA Y LABORATORIOS ANAVANLAB CIA. LTDA.	Muestra AAALab No: 10736-2
	La Primavera I, Leonardo Da Vinci 56-236 y Alberto Durero, Cumbayá. Contactos: 3550122 / 5143303 / servicioalcliente@aaalab.com.ec	

INFORME DE RESULTADOS No. 10736-2

1.- DATOS GENERALES

CLIENTE:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.	TELÉFONO:	0985302931
DIRECCIÓN:	PASAJE CALIFORNIA E10-47 Y AV. 6 DE DICIEMBRE	ATENCIÓN A:	ING. IVAN AVEIGA

2. INFORMACION DE LA MUESTRA

INTEGRIDAD DE LA MUESTRA:	CUMPLE	LUGAR DE MUESTREO:	BIOREMEDIACION
TIPO DE MUESTRA:	SEDIMENTOS	FECHA DE MUESTREO:	17/06/2019
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA: (Dada por el cliente)	MUESTRA TRATADA E	RESPONSABLE DEL MUESTREO:	BIOREMEDIACION BIOX CIA. LTDA.
FECHA DE RECEPCIÓN:	17/06/2019	PERÍODO DE REALIZACIÓN DE ANÁLISIS	17/06/2019 al 19/06/2019

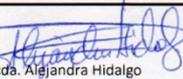
3. RESULTADOS :

AA	PARAMETRO	METODO ANALITICO	UNIDADES	RESULTADO	**INCERTIDUMBRE + - % U
1	Cadmio	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	0,65	20
1	Mercurio	AAA-PE-S012/ EPA 7061 A / 7471 B, 3051.	mg/ kg	0.22	20
1	Plomo	AAA-PE-S011/EPA 3051/7061 A	mg/ kg	20.1	20
1	Cromo Total	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	11	20
1	Cobre	AAA-PE-S011/ EPA 3051/ 7061 A	mg/ kg	74.3	20
1	TPH	AAA-PE-S008/ EPA 3550 B	mg/ kg	617.9	7,7

NOTAS:

AA (Acreditaciones):	*Interpretaciones fuera del alcance de acreditación SAE	**Los valores de incertidumbre se expresan en porcentaje y se han estimado con K=2, nivel de confianza 95,45%
1: Ensayos que se encuentran dentro del alcance de acreditación SAE	N1: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite superior del método es inferior a la norma	
(*): Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación SAE	N2: No es posible evaluar el cumplimiento debido a que el límite de cuantificación del método es superior a la norma	
2: Ensayos subcontratados. En el apartado de observaciones se indica el laboratorio subcontratado. ANAVANLAB asume la responsabilidad por los análisis subcontratados.		
El presente informe solo afecta a las muestras identificadas en el apartado 2. Se prohíbe su reproducción total o parcial sin autorización de ANAVANLAB CIA LTDA.		

Si el cliente suministró la muestra, los resultados aplican a la muestra como se recibió.

<p>4. OBSERVACIONES</p> Resultados fuera del rango acreditado: Cd < 1,0 mg/kg; Cr < 15,0 mg/kg; Hg < 0,25 mg/kg.	<p>INFORME APROBADO Y AUTORIZADO POR:</p>  Lcda. Alejandra Hidalgo Gerente Técnica ANAVANLAB CIA. LTDA. Quito, 9 de julio del 2019
---	---

Anexo 2. Resultados Análisis Químicos de Sedimentos 2014



INFORME DE RESULTADOS **Lab. No. 1176-14**

INFORMACIÓN DEL CLIENTE

Empresa : BIOREMEDIACIÓN BIOX CIA. LTDA.
Solicitado por : Sr. Iván Aveiga

DATOS DEL MUESTREO

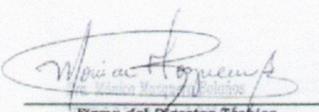
Tipo de Mues : Sedimento **Responsable Muestreo :** LABMOS
Lugar de Ton : Tramo A Estero Salado **PEM-LABMOS-01** Proc. de Muestreo
Fecha de Ton : Septiembre 02-2014 **HORA:** 11H30
Fecha de Recibo: Septiembre 02-2014

CONDICIONES DEL ANÁLISIS

Inicio del Aná : Septiembre 02-2014 **T°C :** 25 °C
Final del Aná : Septiembre 15-2014 **%H :** 55%

<u>Parámetros</u>	<u>Métodos</u>	<u>Resultados</u> <u>mg/kg</u>	<u>TULAS</u> <u>Tabla III</u>
*Cadmio.....	3500-Cd	6.50	2
***Mercurio.....	4500	12.45	0.8
*Plomo.....	3111-B	52.70	100
*Cromo.....	3500-Cr B	64.00	65
*Cobre.....	3500-Cu B	73.60	63
***Hidrocarburos Totales de Petróleo.....	-	5160.00	2500

Guayaquil, 03 de octubre del 2014



Firma del Director Técnico
Dra. Mónica Masquera Bolaños

NOTAS:

Incertidumbre reportada con K = 2 * Ensayos subcontratados

Los parámetros sin asteriscos se encuentran dentro del alcance de acreditación del OAE.

1. Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a las muestras sometidas al ensayo.

2. Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE.

3. No se debe Reproducir el informe parcial o en su totalidad sin la aprobación escrita del Laboratorio.

4. Las opiniones, Interpretaciones, etc. que se indican a continuación, están fuera del alcance de acreditación del OAE.

****En este estudio se utilizó la moderna tecnología de los métodos estándares para análisis de aguas de consumo humano y aguas residuales de la APWA, APRA y WPCF, XXII Edición de Estados Unidos 2012

FOR-EGS 18-01 Rev.06 Página 1 de 1

Dirección: Córdova 910 y V. M. Rendón - Edificio Torres de la Merced, 7mo piso, Of. 6
Teléfonos: (593) 42310370 / Telefax: (593) 42310186



INFORME DE RESULTADOS **Lab. No. 1177-14**

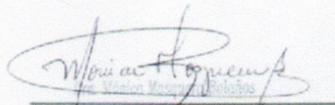
INFORMACIÓN DEL CLIENTE
Empresa : BIOREMEDIACIÓN BIOX CIA. LTDA.
Solicitado por : Sr. Ivan Aveiga

DATOS DEL MUESTREO **Responsable Muestreo :** LABMOS
Tipo de Mues : Sedimento **PEM-LABMOS-01** Proc. de Muestreo
Lugar de Ton : Tramo A Estero Salado **HORA:** 12H0
Fecha de Ton : Septiembre 02-2014 **Fecha de Recibo:** Septiembre 02-2014

CONDICIONES DEL ANÁLISIS
Inicio del Aná : Septiembre 02-2014 **T°C :** 25 °C
Final del Aná : Septiembre 15-2014 **%H :** 55%

<u>Parámetros</u>	<u>Métodos</u>	<u>Resultados</u> <u>mg/kg</u>	<u>TULAS</u> <u>Tabla III</u>
*Cadmio.....	3500-Cd	0.91	2
**Mercurio.....	4500	8.50	0.8
*Plomo.....	3111-B	42.30	100
*Cromo.....	3500-Cr B	70.00	65
*Cobre.....	3500-Cu B	73.60	63
**Hidrocarburos Totales de Petróleo.....	--	5210.00	2500

Guayaquil, 03 de octubre del 2014


 Firma del Director Técnico
 Dra. Mónica Masqueru Boiaños

NOTAS:

- **Incertidumbre reportada con K = 2 *** Ensayos subcontratados
- Los parámetros sin asteriscos se encuentran dentro del alcance de acreditación del OAE.
- 1. Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) sometida(s) al ensayo.
- 2. Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE.
- 3. No se debe Reproducir el informe parcial o en su totalidad sin la aprobación, escrita del Laboratorio.
- 4. Las opiniones, interpretaciones, etc. que se indican a continuación, están fuera del alcance de acreditación del OAE
- ****En este estudio se utilizó la moderna tecnología de los métodos estándares para análisis de aguas de consumo humano y aguas residuales de la AWWA, APHA y WPCF, XXII Edición de Estados Unidos 2012



LabMos

• Análisis de Aguas y Suelos para Propósitos Múltiples • Exámenes Microbiológicos de Alimentos

INFORME DE RESULTADOS Lab. No. 1178-14

INFORMACIÓN DEL CLIENTE

Empresa : **BIOREMEDIACIÓN BIOX CIA. LTDA.**
 Solicitado por : **Sr. Iván Aveiga**

DATOS DEL MUESTREO

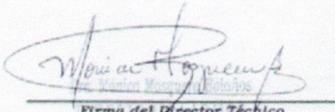
Tipo de Mues : **Sedimento** Responsable Muestreo : **LABMOS**
 Lugar de Ton : **Tramo A Estero Salado** PEM-LABMOS-01 Proc. de Muestreo
 Fecha de Ton : **Septiembre 02-2014** HORA: 13H00
Fecha de Recibo: **Septiembre 02-2014**

CONDICIONES DEL ANÁLISIS

Inicio del Aná : **Septiembre 02-2014** T°C : **25 °C**
 Final del Aná : **Septiembre 15-2014** %H : **55%**

<u>Parámetros</u>	<u>Métodos</u>	<u>Resultados</u> <i>mg/kg</i>	<u>TULAS</u> <i>Tabla III</i>
*Cadmio.....	3500-Cd	1.00	2
***Mercurio.....	4500	6.10	0.8
*Plomo.....	3111-B	31.22	100
*Cromo.....	3500-Cr B	82.00	65
*Cobre.....	3500-Cu B	84.10	63
***Hidrocarburos Totales de Petróleo.....	--	2120.00	2500
	--		<2

Guayaquil, 03 de octubre del 2014



Firma del Director Técnico
Dra. Mónica Masquera Bolaños

NOTAS:

Incertidumbre reportada con K = 2 * Ensayos subcontratados

Los parámetros sin asteriscos se encuentran dentro del alcance de acreditación del OAE

1. Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a las muestra(s) sometidas al ensayo.
2. Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE
3. No se debe Reproducir el informe parcial o en su totalidad sin la aprobación escrita del Laboratorio
4. Las opiniones, interpretaciones, etc. que se indican a continuación, están fuera del alcance de acreditación del OAE

****En este estudio se utilizó la moderna tecnología de los métodos estándares para análisis de aguas de consumo humano y aguas residuales de la AWWA, APHA y WPCF, XXII Edición de Estados Unidos 2012

FOR-PG5.10-01 Rev. 06

Página 1 de 1

Dirección: Córdova 810 y V. M. Rondón - Edificio Torres de la Merced, 7mo piso, Of. 6
 Teléfonos: [593] 42310370 / Telefax: [593] 42310186
 E-mail: labmos@que.satnet.net / www.laboratoriomoscua.com



INFORME DE RESULTADOS Lab. No. 1179-14

INFORMACIÓN DEL CLIENTE
 Empresa : BIOREMEDIACIÓN BIOX CIA. LTDA.
 Solicitado por : Sr. Ivan Aveiga

DATOS DEL MUESTREO
 Tipo de Muestra : Sedimento Responsable Muestreo : LABMOS
 Lugar de Toma : Tramo A Estero Salado PEM-LABMOS-01 Proc. de Muestreo
 Fecha de Toma : Septiembre 02-2014 HORA: 13H30
Fecha de Recibo: Septiembre 02-2014

CONDICIONES DEL ANÁLISIS
 Inicio del Análisis : Septiembre 02-2014 T°C : 25 °C
 Final del Análisis : Septiembre 15-2014 %H : 55%

Parámetros	Métodos	Resultados mg/kg	TULAS Tabla III
*Cadmio.....	3500-Cd	1.24	2
***Mercurio.....	4500	10.00	0.8
*Plomo.....	3111-B	53.00	100
*Cromo.....	3500-Cr B	92.00	65
*Cobre.....	3500-Cu B	80.25	63
***Hidrocarburos Totales de Petróleo.....	-	3465.00	2500
			<2

Guayaquil, 03 de octubre del 2014

Firma del Director Técnico
 Dra. Mónica Masquera Boiarios

NOTAS:
 Incertidumbre reportada con K = 2 * Ensayos subcontratados
 Los parámetros sin asteriscos se encuentran dentro del alcance de acreditación del OAE.
 1. Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) sometida(s) al ensayo.
 2. Los ensayos marcados con (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE.
 3. No se debe Reproducir el informe parcial o en su totalidad sin la aprobación escrita del Laboratorio.
 4. Las opiniones, interpretaciones, etc. que se indican a continuación, están fuera del alcance de acreditación del OAE
 ****En este estudio se utilizó la moderna tecnología de los métodos estándares para análisis de aguas de consumo humano y aguas residuales de la AWWA, APHA y WPCF, XXII Edición de Estados Unidos 2012