

**ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA Y EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTO DE MONDOMO (CAUCA)**



**LILIANA MARÍA GALLEGO TABORDA  
PAULA LETICIA GARCÉS REYES**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
POPAYÁN  
2006**

**ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA Y EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTO DE MONDOMO (CAUCA)**

**LILIANA MARÍA GALLEGO TABORDA  
PAULA LETICIA GARCÉS REYES**

**Trabajo de grado en investigación para optar  
al título de Ingeniera Ambiental**

**Director  
Paulo Mauricio Espinosa Echeverri  
Ingeniero Químico, MSc.**

**Asesora temática  
Marcela Janeth Serna Zamora  
Bióloga, Maestrante en Recursos Hidrobiológicos**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL  
POPAYÁN  
2006**

## RESUMEN


La contaminación hídrica debida a los vertimientos provenientes de la extracción de almidón agrio de yuca, ha generado preocupación por parte de la comunidad y de entidades ambientales como la CRC. En la búsqueda de una solución a dicho problema se han venido realizando proyectos para su evaluación y mitigación. Entre ellos la evaluación de la eficiencia del tratamiento de las aguas residuales de la rallería “Santa Bárbara”, una de las más representativas en cuanto a producción; donde además se realizó la caracterización de sus vertimientos.

Uno de los múltiples componentes de estas aguas residuales es el cianuro, cuyo origen es debido a la presencia de compuestos cianogénicos en la raíz de yuca, este componente presenta una toxicidad elevada a concentraciones mayores que 0.05 mg/L [17], por lo cual se hace evidente la necesidad de controlar las concentraciones vertidas a las fuentes hídricas. La cuantificación de los niveles de cianuro por los métodos tradicionales es costosa, haciéndola de poca accesibilidad a procesos productivos como el de las rallerías, se requiere entonces disponer de un método económico y de fácil aplicación por parte de personal poco capacitado, éstas características las presenta el método colorimétrico de Picrato [5]; la dificultad radica en que este método se desarrolló para la determinación de la concentración de cianuros en productos alimenticios como la harina, almidón de yuca y otros, pero no para aguas residuales.

El objetivo de este trabajo es realizar la validación del método colorimétrico de Picrato para la determinación de cianuro en las aguas residuales provenientes del proceso de extracción del almidón agrio de yuca. Para el proceso de validación se siguieron los lineamientos del protocolo establecido por el IDEAM para ésta actividad [13], acompañado de los procedimientos y pruebas estadísticas necesarias para este propósito.

Adicionalmente, es importante determinar los impactos que están causando los vertimientos de las rallerías sobre las fuentes hídricas, para lo cual se realizó un estudio preliminar de la calidad del agua de la quebrada “La Tiembla”, a la cual llegan 16 vertimientos de rallerías y aguas residuales domésticas. La evaluación se realizó mediante la medición de parámetros fisicoquímicos y la determinación de índices biológicos.

## DEDICATORIA



A Dios por llenarme de bendiciones todos los días de mi vida  
A mis padres por su amor y sus esfuerzos  
A mis abuelos por ser el ejemplo a seguir de tenacidad y perseverancia,  
y ser los dueños de todo mi cariño y admiración.  
A mis tíos Marta, Consuelo; pero sobre todo a mi querido tío Luís Hernando  
(Q.E.D) quien me regalo los mejores recuerdos de mi niñez.  
A mis hermanas, y a mis amigos Leticia y Richard.

Liliana Gallego Taborda

A mis padres, aunque hoy no me acompañan.  
A mi hermana Doris, que a lo largo del tiempo  
se ha convertido en una madre para mí.  
A Richard; el hombre que ha llenado mi vida de felicidad.  
A mis amigos Ronald, Liliana y Albeiro.

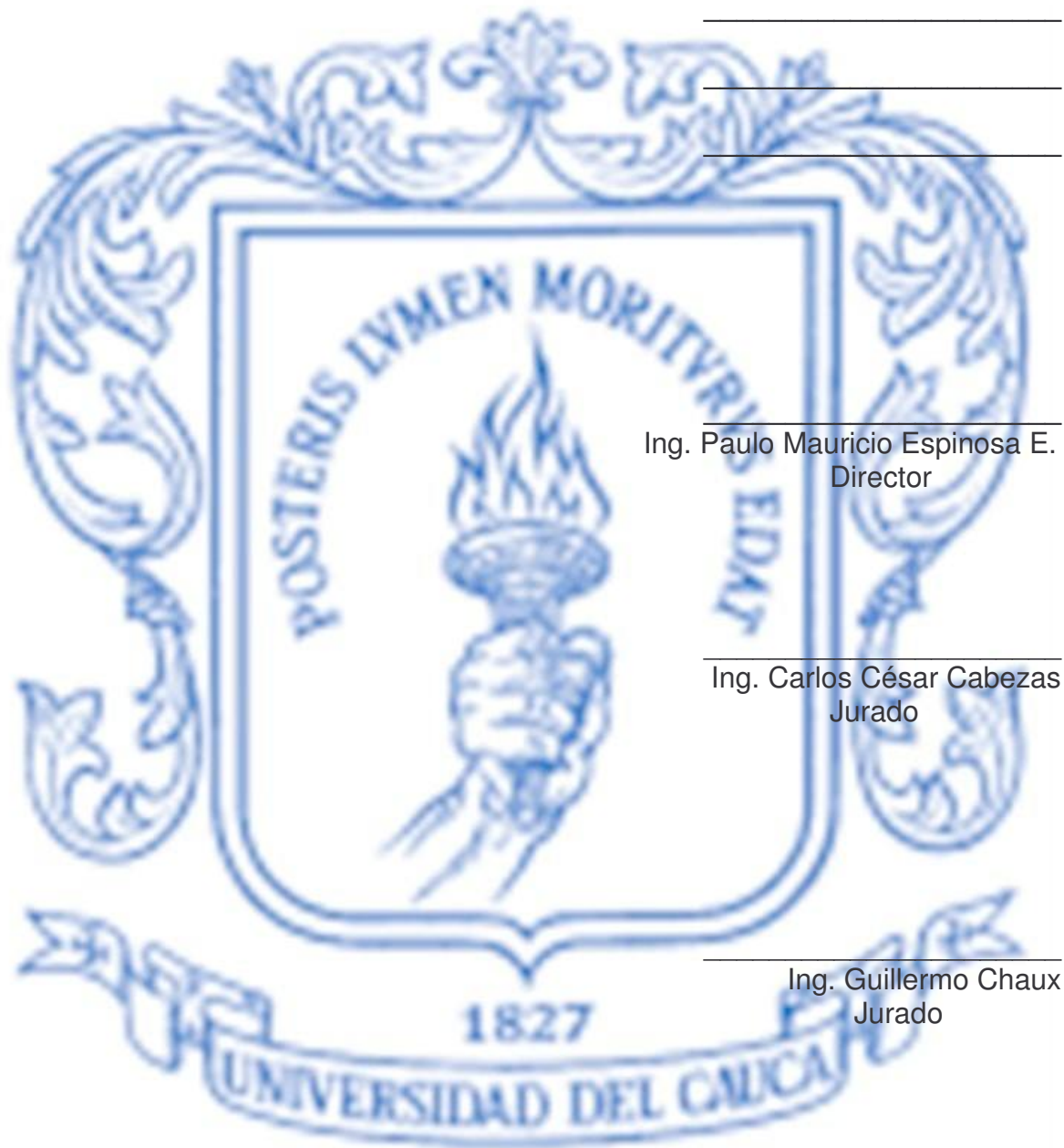
Leticia Garcés Reyes

## AGRADECIMIENTOS

- § Ingeniero Paulo Mauricio Espinosa, Director del trabajo de grado.
- § Bióloga Marcela Janeth Serna, Asesora temática
- § Dr. Howard Bradbury, autor del método colorimétrico de Picrato.
- § Corporación Autónoma Regional del Cauca, cofinanciadora del proyecto.
- § Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Cauca.
- § Ricardo Javier Gonzáles, Laboratorista de Ingeniería Ambiental.
- § Laboratorio de Recursos Hidrobiológicos de la Universidad del Cauca.
- § Dr. Hildier Zamora, Director Recursos Hidrobiológicos.
- § Carlos César Cabezas, Jurado del trabajo de grado.
- § Guillermo Chaúx, Jurado del trabajo de grado.
- § Richard Ojeda Gómez, por su valiosa colaboración.
- § Ronald Edinson Cerón, por su colaboración en los muestreos.
- § Julián Camilo Paz, por su colaboración.
- § Albeiro Cruz, por su colaboración.
- § Uriel Vergara, por su colaboración en el reconocimiento de la zona de estudio.



## NOTA DE ACEPTACIÓN



Popayán, Febrero 28 de 2.006

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	i
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
NOTA DE ACEPTACIÓN .....	vi
TABLA DE CONTENIDO .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	xi
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
LISTA DE ABRVIATURAS .....	xiv
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	2
OBJETIVO GENERAL .....	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO .....	3
PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN AGRIO DE YUCA .....	5
1. RECEPCIÓN DE LAS RAÍCES .....	6
2. LAVADO DE LAS RAÍCES .....	6
3. RALLADO DE LAS RAÍCES .....	6
4. SEPARACIÓN DE LA 'LECHADA DE ALMIDÓN' .....	7
5. TAMIZADO DE LA 'LECHADA DE ALMIDÓN' .....	7
6. SEDIMENTACIÓN .....	7
7. FERMENTACIÓN .....	8
8. SECADO .....	8
PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA .....	9
1. INTRODUCCIÓN .....	10
2. MARCO TEÓRICO .....	11
2.1 CIANUROS .....	11
2.1.1 Concentración de cianuro en el proceso de extracción de almidón .....	11
2.2 TOXICOLOGÍA DEL CIANURO .....	13
2.3 YUCA .....	14
2.4 KIT COLORIMÉTRICO DE PICRATO (B2) .....	16
2.5 ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS .....	16
3. METODOLOGÍA .....	18
3.1 GENERALIDADES .....	18
3.2 MUESTRAS .....	18
3.3 COMPARACIÓN CON EL MÉTODO DE CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN .....	19
3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO .....	20
3.2.1. Linealidad .....	20

3.2.2. Límite de detección instrumental.....	20
3.2.3 Repetitividad.....	21
3.2.3 Robustez.....	21
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	22
4.1 COMPARACIÓN CON EL MÉTODO DE CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN.....	22
4.1.1 Contraste t para datos emparejados.....	22
4.1.2 Recta de regresión para la comparación de métodos analíticos.....	22
4.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO.....	24
4.2.1. Linealidad.....	24
4.2.2. Límite de detección instrumental.....	24
4.2.3 Repetitividad.....	25
4.2.4 Robustez.....	25
5. CONCLUSIONES.....	26
6. RECOMENDACIONES.....	27
PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTO DE MONDOMO (CAUCA)	28
1. INTRODUCCIÓN.....	29
2. ANTECEDENTES.....	31
2.1 CALIDAD BIOLÓGICA DE DOS ECOSISTEMAS LÓTICOS AFECTADA POR AGUAS RESIDUALES DE RALLANDERÍAS DE YUCA, MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE SUS MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS COMO BIOINDICADORES, COMPARANDO ADEMÁS LA APLICACIÓN DE LOS ÍNDICES DE SHANNON-WEAVER Y BMWP.....	31
2.2 EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE LA QUEBRADA ABEJONALES GENERADA POR LOS VERTIMIENTOS DE LAS MICROEMPRESAS DEL ALMIDÓN DE YUCA EN LA VEREDA MANDIVÁ DEL MUNICIPIO DE SANTANDER DE QUILICHAO.....	32
3. MARCO TEÓRICO.....	34
3.1 BIOINDICACIÓN Y LA EVALUACIÓN BIOLÓGICA DE LA CALIDAD DE AGUAS EPICONTINENTALES.....	34
3.2 MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS EN CALIDAD DE AGUAS.....	34
3.2.1 Respuesta de las comunidades de macroinvertebrados a la contaminación.....	35
3.3 COMUNIDADES.....	36
3.4 INDICES DE CALIDAD DE AGUAS.....	37
3.4.1 Índice BMWP.....	37
3.4.2 Índice de diversidad de Shannon-Weaver.....	40
3.4.3. Índices de similitud.....	40
4. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.....	42
5. METODOLOGÍA.....	44
5.1 SELECCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO.....	44
5.2 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS DE MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS.....	44
5.3 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO.....	45



5.4 GEOREFERENCIACIÓN .....	45
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	46
6.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE LOS PUNTOS DE MUESTREO .....	46
6.2 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS .....	46
6.2.1 Zona 1 .....	46
6.2.2 Zona 2 .....	47
6.2.3 Zona 3 .....	48
6.2.4 Índices.....	49
6.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA .....	50
6.3.1 Aspecto térmico.....	51
6.3.2 Relación del oxígeno disuelto con el porcentaje de saturación .....	51
6.3.4 pH.....	52
6.3.4 DBO <sub>5</sub> .....	52
6.3.5 Nitrógeno amoniacal.....	53
6.3.4. Nitritos .....	54
6.3.5. Cianuro.....	55
6.4 ANÁLISIS RESPECTO A LOS ANTECEDENTES.....	56
7. CONCLUSIONES.....	59
8. RECOMENDACIONES .....	60
CONCLUSIONES GENERALES.....	61
RECOMENDACIONES GENERALES.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	63
ANEXOS .....	66
ANEXO A. TABLAS.....	67
PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA.....	67
PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTOS DE MONDOMO (CAUCA).....	71
ANEXO B. PROTOCOLOS .....	74
1. CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN .....	74
1.1 Equipo .....	74
1.2 Reactivos.....	74
1.3 Procedimiento .....	75
1.4 Cálculos.....	76
2. MÉTODO COLORÍMETRICO DE PICRATO PARA AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDON AGRIO DE YUCA.....	76
2.1 Procedimiento en campo.....	76
2.2 Conservación de muestras .....	77
2.3 Procedimiento en laboratorio con espectrofotómetro.....	77
2.3.1 Montaje del blanco .....	77

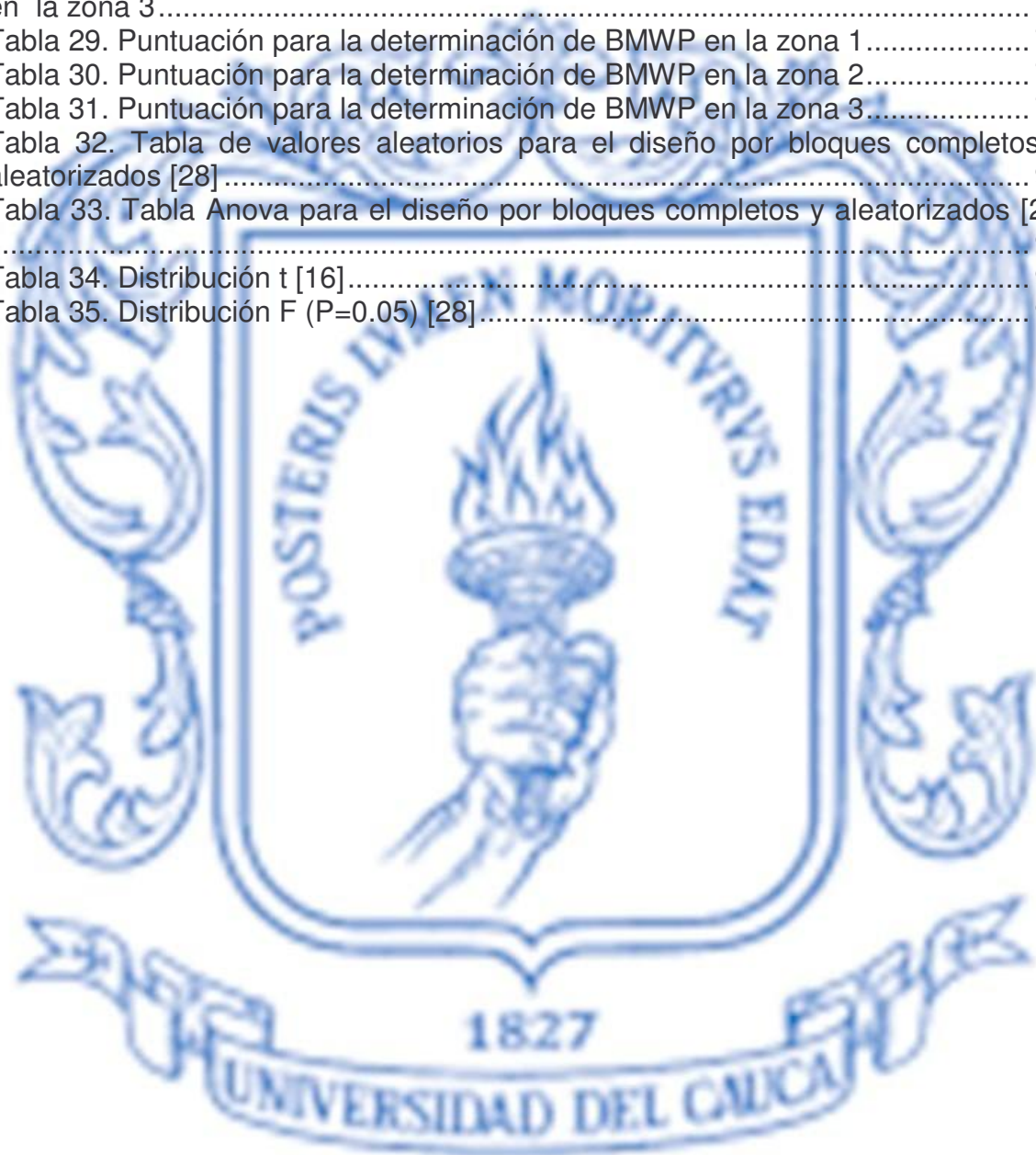
2.3.2. Montaje de la muestra.....	77
2.3.3 Lectura en espectrofotómetro.....	78
2.3.4 Cálculos.....	78
ANEXO C. ARTÍCULOS.....	79
ANEXO D. FÓRMULAS Y TABLAS ESTADÍSTICAS.....	94
1. Contraste t para datos emparejados.....	94
2. Coeficiente de correlación momento producto (r).....	94
3. Recta de mínimos cuadrados.....	95
4. Errores en la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión .	95
5. Límites de confianza de a y b.....	95
6. Cálculo de la concentración y su error aleatorio.....	95
7. Límite de confianza .....	95
8. Límite de detección .....	95
9. Diseño por bloques completos y aleatorizados (Anova bilateral) .....	96
ANEXO E. FOTOGRAFÍAS.....	99
PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA.....	99
1. Muestreo rallandería “Santa Bárbara” .....	99
2. Método colorimétrico de Picrato.....	101
PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTOS DE MONDOMO (CAUCA).....	105



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración de cianuro en las diferentes etapas de extracción del almidón de yuca [22].	13
Tabla 2. Composición química del Kit B2 [5]	16
Tabla 3. Puntos de muestreo	19
Tabla 4. Valor de t para datos emparejados	22
Tabla 5. Límites de confianza	23
Tabla 6. Resultados de Robustez	25
Tabla 7. Índices de diversidad de Shannon-Weaver y calidad biológica BMWP por sitio y fecha de muestreo, calculados a partir de las muestras colectadas en cada caso [31].	32
Tabla 8. Índice de diversidad de Shannon Weaver y de calidad biológica (UMWP) por época y zona de muestreo [22].	33
Tabla 9. Niveles de bioindicación de las familias de macroinvertebrados acuáticos y su respectiva puntuación, de acuerdo con la adaptación realizada para Colombia del índice BMWP [30]	38
Tabla 10. Clases, valores y características para las aguas clasificadas mediante el índice BMWP adaptado para Colombia [30].	39
Tabla 11. Métodos utilizados en la determinación de la fisicoquímica de aguas	45
Tabla 12. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo	46
Tabla 13. Índices Shannon, y BMWP	49
Tabla 14. Índices de similitud	49
Tabla 15. Resultados de los parámetros fisicoquímicos	50
Tabla 16. Valores de cianuro encontrados en la rallería “Santa Bárbara”	55
Tabla 17. Concentraciones de las muestras de agua residual de la Rallería “Santa Bárbara” mediante los métodos Colorimétrico de Picrato y Cianuro total después de destilación.	67
Tabla 18. Contraste t para datos emparejados	67
Tabla 19. Estadística de la recta de mínimos cuadrados entre los métodos Cianuro total después de destilación y Colorimétrico de Picrato	68
Tabla 20. Límite de confianza de la recta de mínimos cuadrados entre los métodos Cianuro total después de destilación y Colorimétrico de Picrato	68
Tabla 21. Estadística de la recta de mínimos cuadrados entre Absorbancia y concentración total de cianuro	68
Tabla 22. Concentración y su error aleatorio en la recta de mínimos cuadrados entre Absorbancia y concentración total de cianuro	69
Tabla 23. Repetitividad de la muestra de Entrada al filtro (2) a pH 8 y temperatura ambiente	69
Tabla 24. Tabla de valores de robustez para el diseño de bloques completos aleatorizados	69
Tabla 25. Tabla ANOVA para robustez	70

Tabla 26. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en la zona 1 .....	71
Tabla 27. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en de la zona 2 .....	72
Tabla 28. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en la zona 3.....	72
Tabla 29. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 1.....	73
Tabla 30. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 2.....	73
Tabla 31. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 3.....	73
Tabla 32. Tabla de valores aleatorios para el diseño por bloques completos y aleatorizados [28] .....	96
Tabla 33. Tabla Anova para el diseño por bloques completos y aleatorizados [28] .....	96
Tabla 34. Distribución t [16].....	96
Tabla 35. Distribución F (P=0.05) [28].....	98

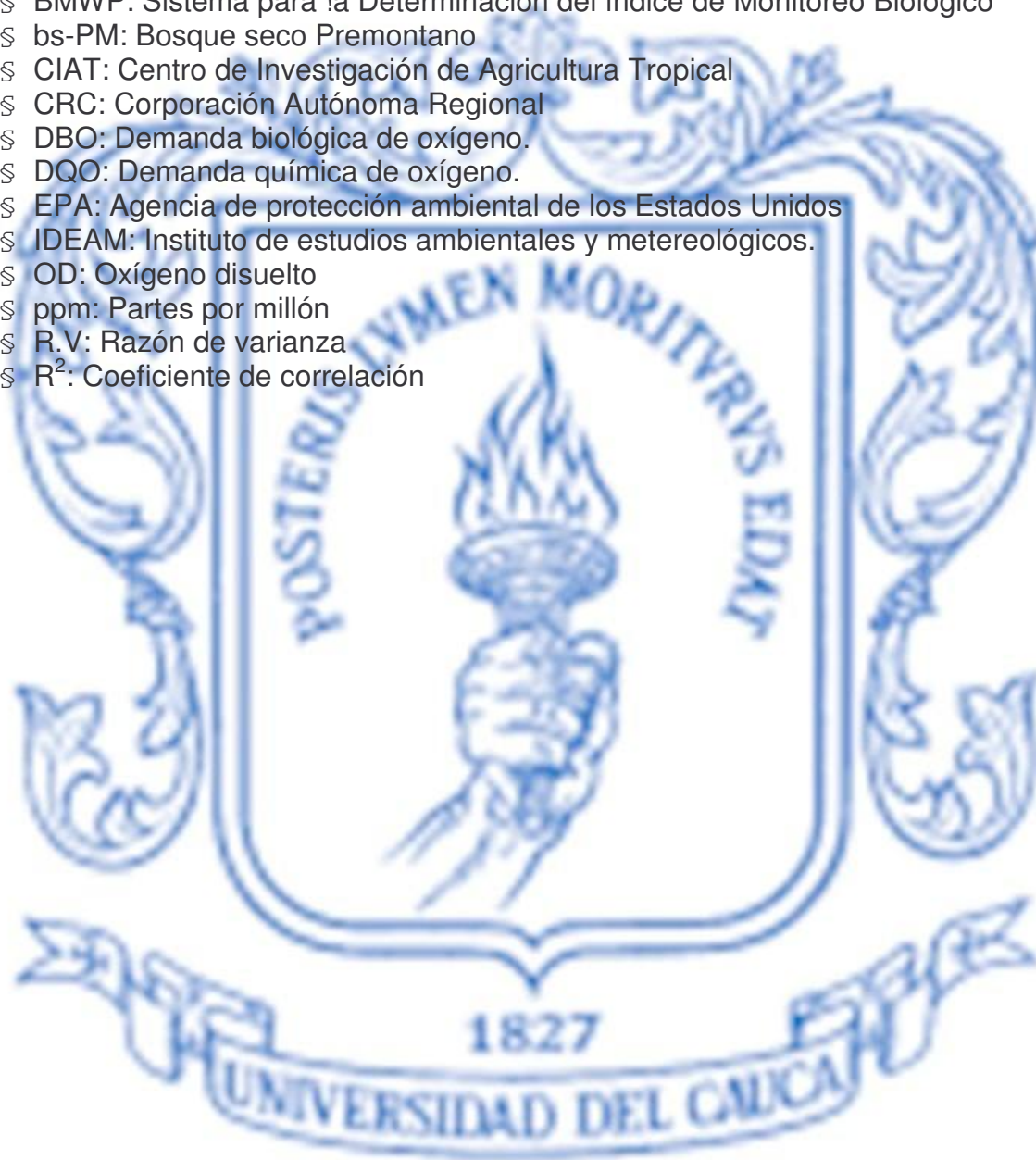


## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción de almidón de yuca [10].....	5
Figura 2. Corte transversal de raíz de yuca [10].....	15
Figura 3. Comparación de la concentración de cianuro determinada por el método colorimétrico de picrato y el de Cianuro total después de destilación. ....	23
Figura 4. Comparación de la absorbancia y la concentración de cianuro por el método colorimétrico de Picrato .....	24
Figura 5. Ubicación geográfica de las zonas de muestreo .....	43
Figura 6. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados acuáticos de la Zona 1 .....	47
Figura 7. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados de la Zona 2 .....	48
Figura 8. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados acuáticos de la Zona 3 .....	49
Figura 9. Oxígeno disuelto y Porcentaje de Saturación de oxígeno .....	51
Figura 10. DBO <sub>5</sub> y Oxígeno disuelto.....	53
Figura 11. Nitrógeno amoniacal y Oxígeno disuelto .....	54
Figura 12. Comparación gráfica de los Nitritos y la DBO. ....	55
Figura 13. Mapa de Calidad de agua de la quebrada “La Tiembra” .....	58
Figura 14. Montaje para la determinación de cianuro total después de destilación .....	74
Figura 15. Escala colorimétrica de concentración de cianuro .....	77
Figura 16. Filtro anaerobio .....	99
Figura 17. Efluente cascarilla .....	99
Figura 18. Entrada al filtro .....	100
Figura 19. Salida del filtro .....	100
Figura 20. Vertimiento a la quebrada “La Tiembra” .....	100
Figura 21. Papel buffer y papel picrato .....	101
Figura 22. Preparación método colorimétrico de picrato .....	101
Figura 23. Montaje método colorimétrico de picrato.....	102
Figura 24. Temperatura de 26.7 C para robustez.....	102
Figura 25. Temperatura de 20.1 C para robustez.....	103
Figura 26. Temperatura de 35 C para robustez .....	103
Figura 27. Montaje del método colorimétrico de picrato después de 20 horas....	103
Figura 28. Decoloración en agua destilada del papel picrato .....	104
Figura 29. Lectura de absorbancia.....	104
Figura 30. Muestreo antes de los vertimientos de rallanderías .....	105
Figura 31. Muestreo 500 m antes del vertimiento de la rallandería “Santa Bárbara” .....	105
Figura 32. Muestreo 500 m antes de la desembocadura al río Mondomo.....	106

## LISTA DE ABRVIATURAS

- § ANOVA: Análisis de varianza
- § bh-PM: Bosque húmedo Premontano
- § BMWP: Sistema para la Determinación del índice de Monitoreo Biológico
- § bs-PM: Bosque seco Premontano
- § CIAT: Centro de Investigación de Agricultura Tropical
- § CRC: Corporación Autónoma Regional
- § DBO: Demanda biológica de oxígeno.
- § DQO: Demanda química de oxígeno.
- § EPA: Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos
- § IDEAM: Instituto de estudios ambientales y metereológicos.
- § OD: Oxígeno disuelto
- § ppm: Partes por millón
- § R.V: Razón de varianza
- §  $R^2$ : Coeficiente de correlación



## INTRODUCCIÓN

El departamento del Cauca está catalogado como el principal productor de almidón agrio de yuca en el país, con cerca del 80 % de la producción total [10], en el proceso las cantidades de agua requeridas son muy altas (60 – 90 L/Kg de almidón producido), por tanto las aguas residuales vertidas generan un gran impacto sobre las fuentes hídricas. Adicionalmente, estos residuos líquidos contienen ciertas concentraciones de cianuro, el cual es un compuesto supremamente tóxico, incluso a bajas concentraciones.

Los métodos normalmente utilizados en el laboratorio para determinar la concentración de cianuros son costosos y requieren de equipos y personal especializados, por ello su aplicación rutinaria en las rallanderías es poco factible; de allí nace la necesidad de aplicar nuevas metodologías de cuantificación que permitan su aplicación en campo y por personal no calificado y con ello contribuir al control de vertimientos por parte de las rallanderías y a la evaluación de procesos por parte de las entidades ambientales. El método colorimétrico de Picrato es una técnica que cumple con dichas necesidades, pero no está validado para el uso en la determinación de cianuros para aguas residuales provenientes de la extracción de almidón agrio de yuca. Este trabajo pretende validar su uso para esta aplicación.

La contaminación hídrica producida por estas aguas residuales se ha convertido en una preocupación no sólo para las comunidades aledañas sino también para instituciones como la CRC que está invirtiendo en la realización de proyectos para la mitigación de los impactos producidos en el medio.

Para realizar procesos de mitigación es necesario evaluar la calidad de las aguas que han sido contaminadas por estos vertimientos, tal es el caso de la quebrada “La Tiembra”, la cual es una de las fuentes hídricas que reciben estas aguas residuales, llegando a ella los efluentes de 16 rallanderías, sumados a las descargas de aguas residuales domésticas. Para la evaluación de la calidad del agua puede utilizarse las pruebas físicoquímicas tradicional, acompañada del uso de bioindicadores de contaminación orgánica, como son los macroinvertebrados acuáticos, pues su clasificación y conteo permite la aplicación de índices biológicos como los de Shannon, Jaccard y BMWP, que ofrecen una apreciación cualitativa de la calidad del agua.

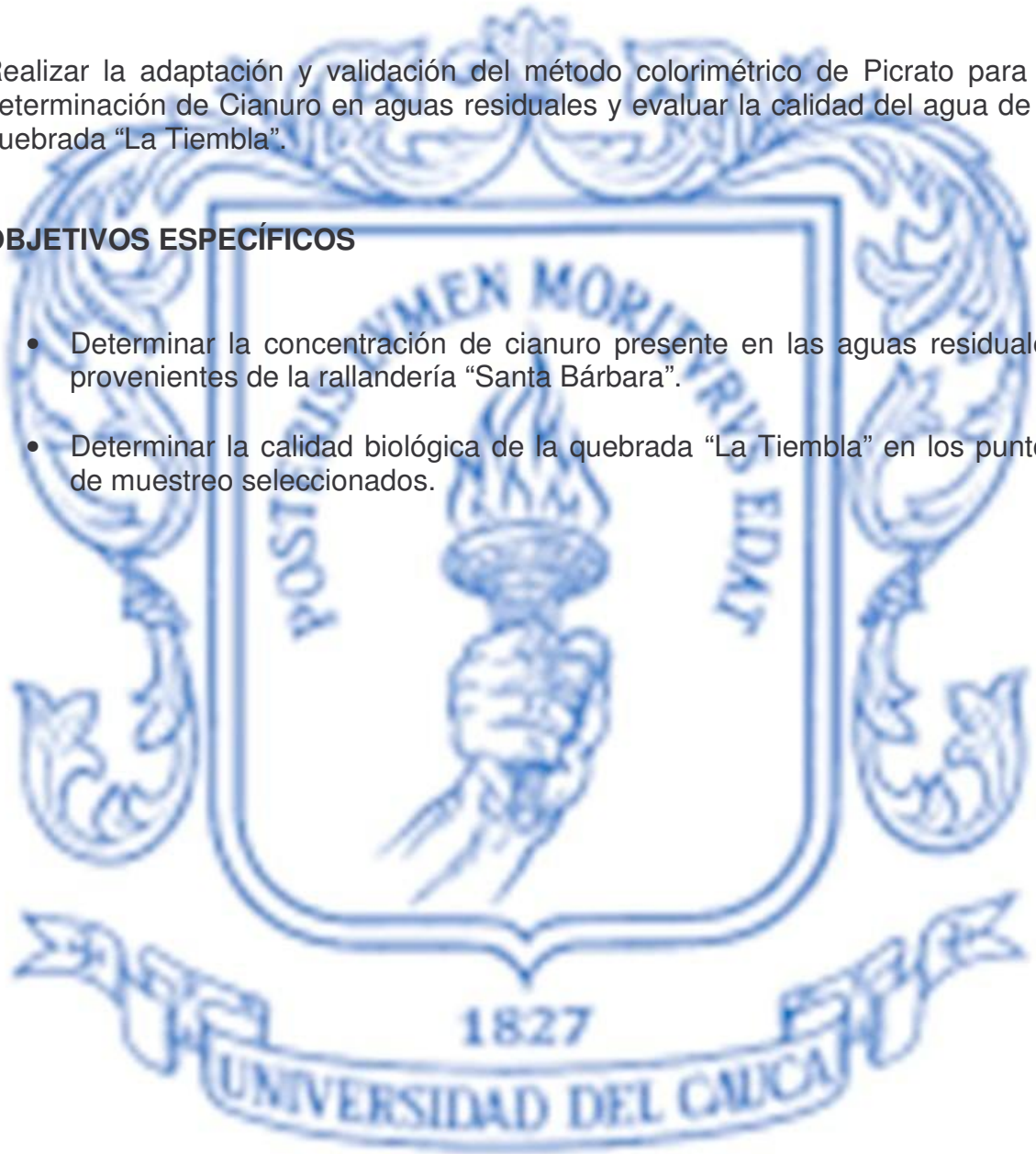
## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Realizar la adaptación y validación del método colorimétrico de Picrato para la determinación de Cianuro en aguas residuales y evaluar la calidad del agua de la quebrada “La Tiembra”.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la concentración de cianuro presente en las aguas residuales provenientes de la rallandería “Santa Bárbara”.
- Determinar la calidad biológica de la quebrada “La Tiembra” en los puntos de muestreo seleccionados.





## DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

En los países en desarrollo es muy común el cultivo y consumo de yuca; ésta se clasifica generalmente en dulce y amarga dependiendo de la cantidad de HCN que puede generar, en las dulces, el contenido promedio es de 20 mg/Kg de raíz fresca y la amarga tiene un contenido que puede alcanzar los 1000 mg/Kg de raíz [10], teniéndose preferencia por la variedad amarga debido a que su cultivo ofrece mayores beneficios cualitativos y cuantitativos, su producción a nivel agrícola es mayor ya que no exige un suelo muy fértil ni grandes cantidades de agua, además, su alto contenido de cianógenos protege la planta contra plagas y los productos obtenidos tienen mejor calidad para su uso en la industria panadera.

En el departamento del Cauca se producen 10700 t/año de almidón agrio de yuca. Hasta 1994 el número de hectáreas cultivadas era de 6450 que producían unas 53500 t de raíces frescas, aunque dicha producción no es suficiente para suplir las necesidades de las rallanderías locales. Hasta 1995 se contaban 210 rallanderías, de las cuales 200 son de tipo artesanal y suplen la oferta y demanda de mano de obra en la localidad [10]. En vista del auge presentado por ésta actividad se ha buscado la tecnificación de este proceso para obtener mayores rendimientos y una mejor calidad en el producto final. Una de las metas propuestas por entidades como UNIVALLE, CIAT y COAPRACAUCA es minimizar la cantidad de agua requerida por el proceso, y por consiguiente del volumen de los efluentes generados, las cantidades de éstos oscilan entre 60 y 90 L/Kg de almidón producido, mientras que en países como Brasil dicha cantidad está entre 15 – 25 L/Kg.

En el sitio de estudio, la rallandería “Santa Bárbara”, las aguas residuales provenientes de las operaciones de lavado, tamizado y salida del filtro anaerobio, son directamente vertidas a la quebrada “La Tiembra”, normalmente las aguas provenientes de los canales de sedimentación de almidón son tratadas en un filtro anaerobio de flujo ascendente, el cual, debido a la obstrucción generada por la acumulación de mancha (subproducto compuesto por proteínas, fibras e impurezas que no sedimentan por poseer una densidad más baja que la de el almidón), no realiza una buena operación, como se demostró en investigaciones recientemente realizadas por la Universidad del Cauca [21].

En la producción de almidón agrio de yuca se generan altas cantidades de aguas residuales, aproximadamente  $9.5 \text{ m}^3$  por tonelada de yuca procesada [10], que están contaminadas con cianuro, es importante la determinación de la concentración que éste alcanza en dichas aguas. Para lo cual debe contarse con un método para su determinación, el cual debe ser confiable, económico y de fácil aplicación, el método colorimétrico de picrato busca suplir estas deficiencias, el inconveniente es que este método ha sido desarrollado y ampliamente utilizado en

la determinación de cianógenos totales en productos como semilla de ax, harina de yuca y otros, pero no en aguas residuales, es por esto necesario ajustarlo según las indicaciones ofrecidas por el Dr. H. Bradbury [4], quién ha desarrollado esta técnica de análisis. Para verificar la validez del método se hace la comparación con un método de análisis estándar, como el de cianuro total después de destilación [2].

La validación en sí se describe como un proceso estadístico que en últimas dará o no aceptación al método, para ello se consultaron varios autores hasta definir unos lineamientos específicos para cada medición experimental. Para la estandarización del método se tomó como referencia el Protocolo de Estandarización de métodos analíticos del IDEAM [13], con éste se obtuvieron los parámetros necesarios para establecer tiempo de muestreo, número de muestras, entre otros.

Las aguas residuales que se generan por la producción de almidón agrío de yuca son vertidas a las fuentes hídricas más cercanas, las cuales no tienen la posibilidad de autodepurarse porque los vertimientos son continuos en tiempo y en espacio, evidenciándose en ellas un deterioro de su calidad; por este motivo la realización de una evaluación que abarque tanto las características fisicoquímicas como la posible afectación a su fauna y flora es imprescindible. En respuesta a ello se efectuó un estudio preliminar a la quebrada “La Tiembra” incluyendo tres puntos de muestreo, antes de que las rallanderías efectúen sus vertimientos, antes del vertimiento de la rallandería “Santa Bárbara”, y antes de su desembocadura al río Mondomo, para así verificar su impacto a lo largo de su trayectoria.

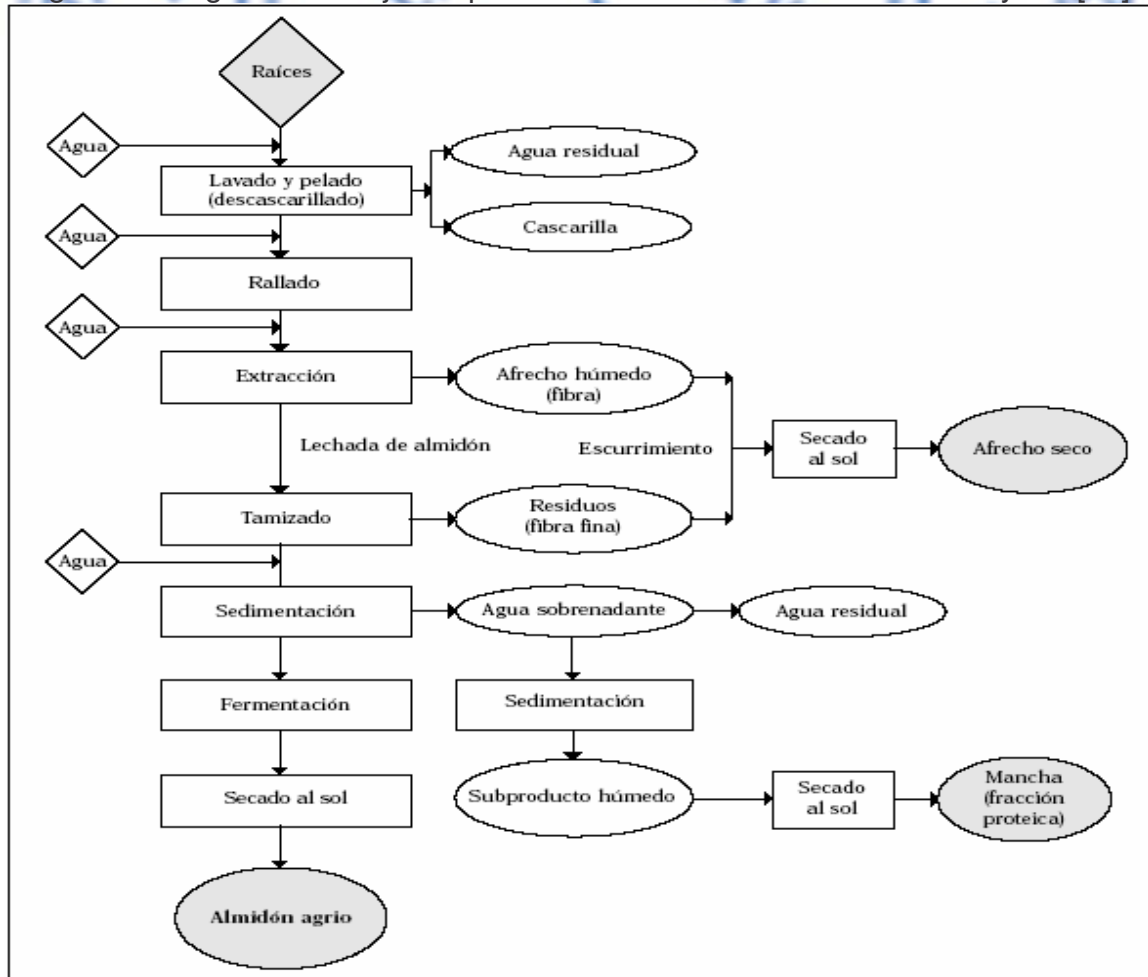
La calidad del agua se evaluó con la medición de algunos parámetros fisicoquímicos y la recolección de macroinvertebrados acuáticos como bioindicadores para la aplicación de índices de diversidad, similitud y el BMWP.

## PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL ALMIDÓN AGRIO DE YUCA

El departamento del Cauca es el principal productor del almidón agrio de yuca en Colombia con el 80% de la producción total, hasta 1994 existían 6450 Ha cultivadas y en 1995 se llegaron a contar 210 rallanderías de las cuales 200 eran de carácter artesanal, debido al valor agregado de la producción es importante el estudio de calidad del producto y la optimización del proceso [10].

El proceso consiste en un conjunto de etapas que, en general son: lavado y pelado de raíces, rallado, extracción de la 'lechada de almidón', tamizado, sedimentación de los gránulos de almidón, como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción de almidón de yuca [10].



## **1. RECEPCIÓN DE LAS RAÍCES**

Las raíces provienen de distintas partes del país o de la misma región dependiendo de la oferta del producto presentada en el momento, en sacos de 80 a 90 kg, aproximadamente. Estos sacos se almacenan en un área cubierta, con piso de concreto que está localizada cerca de la lavadora de raíces para que la operación de carga de esta máquina, por ser manual, cause mínima fatiga a los operarios [10].

## **2. LAVADO DE LAS RAÍCES**

El operario vacía los sacos que contienen las raíces en la tolva de la lavadora, que se encuentra en uno de los costados del tambor o cilindro giratorio de la máquina. Las raíces son lavadas en el tambor aplicando continuamente agua para retirar de ellas la tierra y las impurezas que traen y para facilitar la evacuación de los residuos. La cascarilla se separa gracias a la fricción de unas raíces con otras y contra la pared interna del cilindro giratorio. La cascarilla pasa por los orificios del cilindro y es evacuada junto con las impurezas.

El agua residual generada en este proceso es de aproximadamente 30 – 45 L/min [22].

## **3. RALLADO DE LAS RAÍCES**

Las raíces son dispuestas en la tolva de carga del rallador, que por su forma de canaleta, favorece el movimiento de las raíces hacia esta máquina. El contacto directo de las raíces contra la superficie rugosa y cortante del tambor del rallo en rotación causa la desintegración necesaria de las células del tejido amiláceo de la raíz para se liberen los gránulos de almidón. Durante el rallado se hace una aspersión con agua en la superficie interna del tambor para lavar permanentemente los elementos cortantes y para conformar una masa acuosa de fácil transferencia hacia la coladora. Un tanque situado debajo del rallo recibe la masa rallada hasta que ésta pasa a la coladora. Este tanque está situado en un nivel superior de la coladora, lo que permite cargar directamente la masa rallada por gravedad, facilitando así el proceso [10].

El porcentaje de extracción del almidón depende del rallador, si la textura de la raíz no es cortada para liberar los gránulos del almidón de las fibras, el rendimiento de extracción es bajo y la pérdida de almidón en el afrecho se aumenta. El rallado no debe ser muy fino ya que el gránulo de almidón sufre un

daño físico y un posterior daño enzimático. Esto provoca una mayor formación de mancha debido a la baja densidad del granulo de almidón [22].

#### **4. SEPARACIÓN DE LA ‘LECHADA DE ALMIDÓN’**

En esta operación se separan los granos de almidón de la masa rallada (pulpa) mediante un profuso lavado de la pulpa con agua. El operario libera la pulpa que se encuentra en el tanque de almacenamiento y la dirige hacia la canaleta pivotante (o cuchara principal de la coladora) que en la posición de carga permite el flujo de la pulpa hacia el cilindro rotatorio de la coladora. Por medio de una tubería perforada a manera de flauta, se introduce suficiente agua, de manera uniforme y radial, en el interior del tambor; lográndose así un buen lavado de la pulpa y, por tanto, una adecuada recuperación del almidón disuelto en la lechada.

La coladora procesa ‘lotes’ de pulpa. La ‘lechada de almidón’ pasa a través de un lienzo colocado en el interior del tambor y, a medida que transcurre el tiempo de colado, sale cada vez más diluida hasta perder por completo su color; en este momento, el operario interrumpe el colado. Enseguida cambia la dirección de la cuchara principal y la coloca en posición de evacuación; los residuos o el afrecho caen entonces en un tanque en forma de embudo de donde son conducidos, por tubería enterrada, a un tanque de escurrimiento. Después de drenar varios días, estos residuos se extienden, cuando el clima lo permite, en patios (sin pavimentar, generalmente) para que se sequen al sol. El afrecho seco se utiliza como componente en la formulación de concentrados para animales [10].

#### **5. TAMIZADO DE LA ‘LECHADA DE ALMIDÓN’**

La ‘lechada de almidón’ sale de la coladora y fluye hacia un tamiz plano ligeramente inclinado, que ejecuta un movimiento de vaivén. La lechada pasa por los orificios del tamiz, pero las fibras finas que lograron pasar por la malla de la coladora son retenidas en él. Estas fibras se denominan ‘afrechillo’. El vaivén de la operación desplaza el afrechillo hacia un extremo del tamiz, donde es recogido en un conducto que lo lleva al tanque de almacenamiento del afrecho [10].

#### **6. SEDIMENTACIÓN**

La ‘lechada de almidón’ pasa el tamiz plano de vaivén y es conducida mediante tuberías hacia un laberinto de canales de sedimentación. La sedimentación se basa en el principio de la precipitación selectiva de la suspensión de almidón en

movimiento. En un canal determinado, la velocidad del fluido establece el tiempo de retención y debe permitir solamente la sedimentación de los granos de almidón; los materiales más livianos (proteínas, fibras, impurezas, etc.) no se sedimentan y salen con las aguas residuales. Por consiguiente, para obtener un sedimento limpio de almidón y evitar al máximo las pérdidas de almidón a la salida del canal se ajustan el caudal de la suspensión (la lechada) y la profundidad de la lámina de agua en el canal. La sedimentación selectiva depende de la densidad de las partículas de la suspensión. Por tanto, permite diferenciar también el almidón según el tamaño de sus granos, a lo largo del canal [10].

En los canales de sedimentación, culminado el tiempo de retención, se distinguen tres capas: en el fondo se encuentra el almidón, seguido de la mancha y en la parte superior el agua residual.

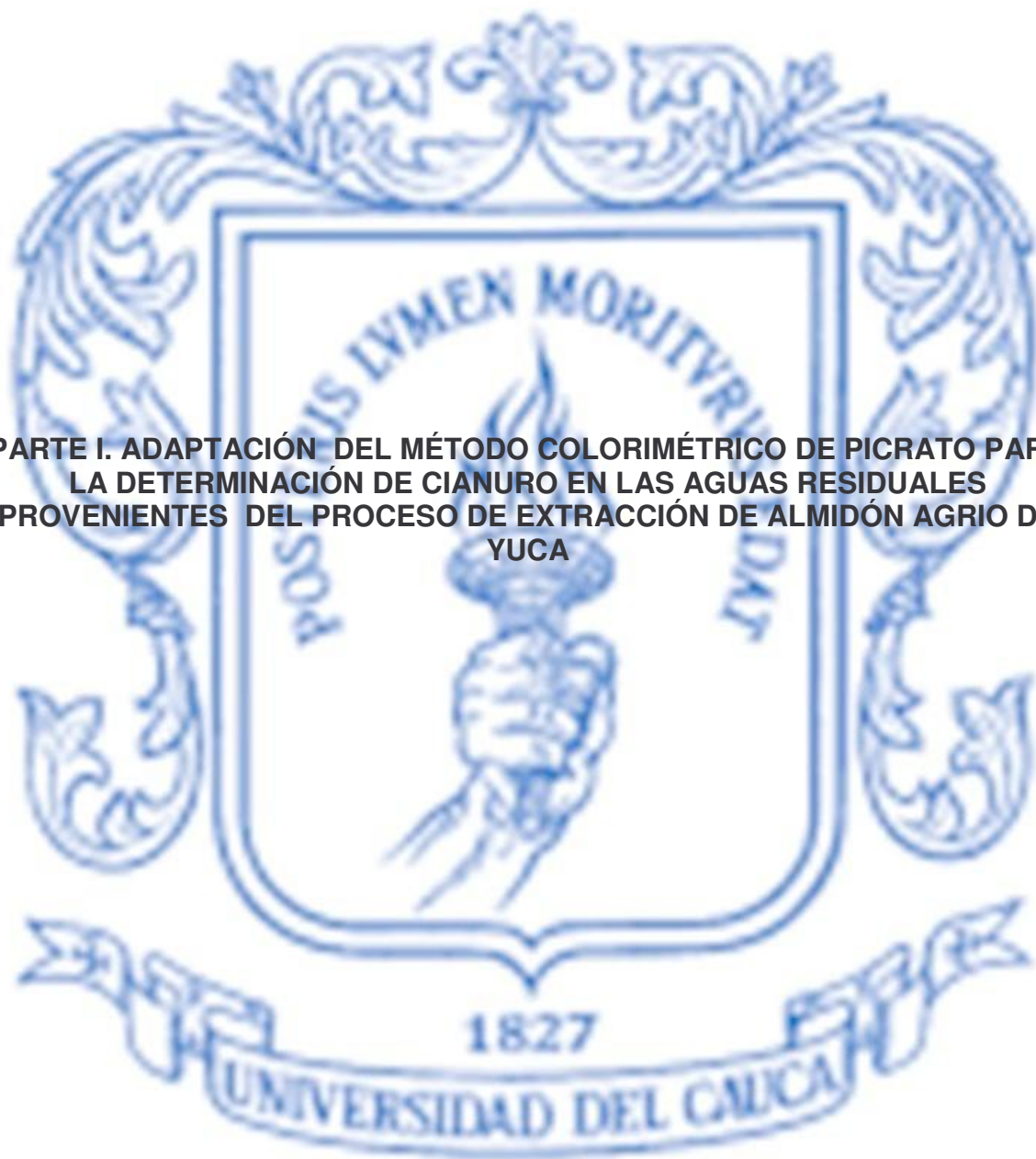
## **7. FERMENTACIÓN**

El almidón se deposita en los tanques de fermentación donde permanece durante 15 días, por lo menos. El almidón puede permanecer en los tanques de fermentación durante períodos de 3 a 4 meses sin que se deteriore su calidad. Esta larga permanencia suele ocurrir en épocas de lluvias cuando se dificulta el secado. Una capa de agua de 5 a 10 cm debe recubrir permanentemente la masa de almidón. Cuando se llenan los tanques se puede añadir, con el fin de acelerar la fermentación, agua obtenida de tanques de fermentación usados anteriormente o agua sobrenadante del tanque de sedimentación de la mancha, siempre que haya transcurrido en éste el tiempo suficiente para que la mancha sedimente. Se recomienda también colocar en el fondo del tanque de fermentación un bloque de almidón ya fermentado tomado de otro tanque de fermentación que contenga almidones de variedades de yuca de buena calidad [10].

## **8. SECADO**

El almidón forma una masa muy compacta en los tanques de fermentación. Su contenido de humedad es, aproximadamente, del 55 % en base húmeda. Utilizando palas metálicas, se cortan bloques de la masa de almidón y se transportan a los patios de secado. El almidón húmedo se seca, generalmente, en patios pavimentados, esparcido sobre láminas de plástico de color negro. La capa de almidón extendida sobre el plástico puede variar de 1 a 2.5 Kg/m<sup>2</sup>, según la irradiación solar del día. Esta capa debe ser removida frecuentemente con un rastrillo para exponer el producto uniformemente al sol y acelerar el secado. Cuando el almidón alcanza una humedad de 12 a 14 %, en base húmeda, se empaqueta en sacos para su comercialización [10].

**PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA  
LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES  
PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE  
YUCA**



## 1. INTRODUCCIÓN

En el caso de estudio, que es la quebrada “La Tiembra”, es importante resaltar que los vertimientos a ésta no provienen solamente de la rallería “Santa Bárbara” sino también de otras 15 rallerías más. Esta situación genera una descarga continua de contaminantes, entre ellos los cianuros, en el agua, que afectan la capacidad de regeneración de la quebrada, provocando un caos ecológico en la misma. Esto conlleva a la necesidad de cuantificar las concentraciones vertidas de estos compuestos y para ello se requiere de un método sencillo y eficaz, como podría serlo el método colorimétrico de picrato.

El método colorimétrico de picrato consiste, como su nombre lo indica, en el cambio en la coloración de un papel indicador proporcional a la concentración de cianuro presente en la muestra, se han desarrollado variaciones del método para aplicaciones diversas como lo son el Kit A para muestras de raíces de yuca, el Kit B2 para productos tales como harina y gari, el Kit D1 para tiocianato urinario, y para hojas cianogénicas el Kit E. La principal característica de estas pruebas es la de poder llevarse a cabo en campo, mediante la comparación visual con un patrón colorimétrico que indica el rango de concentración bajo el cual se halla la muestra. Para el uso en el laboratorio, el papel se decolora en agua destilada y se lee contra una blanco mediante espectrofotometría. En el presente estudio se trabajó con el Kit B2 adaptado para aguas residuales, ya que éste ha sido probado y difundido mundialmente para la medición en alimentos derivados de la yuca, como harina, principalmente.

Las adaptaciones realizadas parten de los lineamientos suministrados por el Dr. H. Bradbury [3], y buscan las condiciones óptimas, que permitan obtener resultados confiables; esto se logra con la aplicación de metodologías para la validación de técnicas de análisis.





## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 CIANUROS

Los cianuros son compuestos que pueden presentarse en forma natural o ser manufacturados. La mayoría de los cianuros son venenos potentes y de acción rápida.

Algunas bacterias, hongos y algas pueden producir cianuro. El cianuro se encuentra también en numerosos alimentos y plantas. Los cianuros se encuentran en forma natural como parte de azúcares o de otros compuestos naturales en algunas plantas comestibles, por ejemplo almendras, brotes de mijos, algunos tipos de frijoles, soya, espinaca, vástagos de bambú y raíces de mandioca (las cuales son una fuente importante de alimentación en países tropicales).

Muchos de los cianuros en el suelo o el agua provienen de procesos industriales. Las fuentes principales de cianuro en el agua son las descargas de algunos procesos de extracción de minerales, industrias de sustancias químicas orgánicas, plantas o manufactura de hierro o acero y plantas municipales para el tratamiento de aguas residuales. Otras fuentes de cianuro son el tubo de escape de vehículos, emanaciones desde algunas industrias químicas, la incineración de residuos sólidos municipales y el uso de plaguicidas que contienen cianuro.

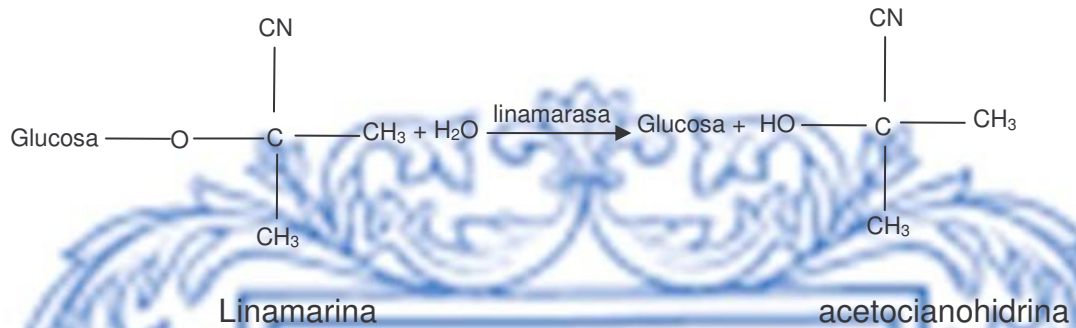
El cianuro de hidrógeno, cianuro de sodio y cianuro de potasio son los compuestos químicos con mayor probabilidad de presentarse en el ambiente como producto de las actividades industriales.

El tiocianato es el producto principal que el organismo forma con el cianuro que ingresa al cuerpo, y es la manera en que éste lo elimina. Aunque los tiocianatos son menos dañinos que el cianuro en los seres humanos, se sabe que afectan la glándula tiroides, reduciendo la habilidad de la glándula para producir hormonas que son necesarias para el funcionamiento normal del cuerpo [1].

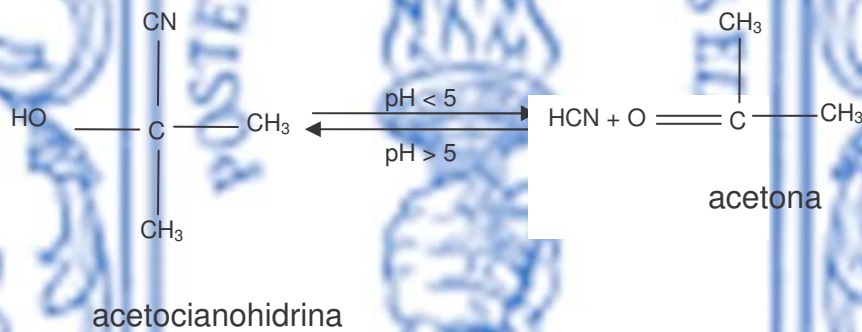
#### 2.1.1 Concentración de cianuro en el proceso de extracción de almidón

Al procesar las raíces los glucósidos cianogénicos, como la linamarina, se hidrolizan produciendo glucosa y  $\alpha$ -Hidroxiisobutilonitrilo (acetocianohidrina), esta reacción es catalizada por la linamarasa, enzima endógena que se localiza en la pared celular de los tubérculos de yuca (reacción 1). Posteriormente la acetocianohidrina se hidroliza para liberar HCN más acetona (reacción 2) [22].

Reacción 1. Descomposición de la linamarina en acetocianohidrina [22].



Reacción 2. Descomposición de la acetocianohidrina en ácido cianhídrico [22].



En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de cianuro en las diferentes etapas de la extracción del almidón, donde las raíces en un comienzo tienen un 100 % de cianuro, las cuales durante el lavado pierden gran parte de su contenido de cianuro y este aparece en mayor proporción en el agua (40 – 70 %) debido a su solubilidad en forma combinada o simple. En la etapa de sedimentación, el almidón contiene entre el 8 y el 14 % del cianuro encontrado en el material bruto, al cabo de 1 – 3 días de sedimentación la concentración del cianuro se disminuye a menos del 4 % y en el periodo de secado esta concentración se reduce a menos del 1 % debido a que la lenta exposición al sol hace que este compuesto se volatilice [22].

Tabla 1. Concentración de cianuro en las diferentes etapas de extracción del almidón de yuca [22].

<b>ETAPA</b>	<b>Concentración de Cianuro (mg/100 g con base en peso seco)</b>	<b>CANTIDAD DE CIANURO (%)</b>
Raíces frescas	40.9	100
Raíces molidas	35.4	86.6
Residuos	3.7	9.1
Agua de lavado	27.3	66.7
Almidón seco	0.3	0.7

## 2.2 TOXICOLOGÍA DEL CIANURO

Se ha determinado que la exposición a pequeñas cantidades de cianuro puede ser fatal. La gravedad de los efectos depende en parte de la forma química del cianuro, por ejemplo, cianuro de hidrógeno gaseoso o sales de cianuro. La exposición a niveles altos de cianuro durante un período breve daña el cerebro y el corazón y puede producir coma y la muerte. El cianuro produce efectos tóxicos a niveles de 0.05 miligramos de cianuro por decilitro de sangre (mg/dL) o mayores, y casos fatales han ocurrido a niveles de 0.3 mg/dL o mayores. Algunas personas que respiraron 546 ppm de cianuro de hidrógeno murieron después de 10 minutos de exposición y 110 ppm puso en peligro la vida después de 1 hora. Las personas que ingieren pequeñas cantidades de compuestos de cianuro en un tiempo breve pueden morir a menos que reciban tratamiento médico rápidamente [1].

Se ha generado preocupación debido a las emergencias médicas presentadas en otros países por el consumo excesivo de yuca amarga y sus productos derivados (almidón y harina de yuca), asociados a una dieta pobre en proteínas, ya que el contenido de cianuro en la sangre produce enfermedades neurológicas como la "neuritis" y Konzo [32]; que han cobrado vidas en África y Cuba.

Una de las primeras indicaciones de intoxicación con cianuro es la respiración rápida y profunda y la falta de aliento, seguido de convulsiones y pérdida del conocimiento. Estos síntomas pueden manifestarse rápidamente, dependiendo de la cantidad de cianuro ingerida. Los efectos de cantidades de cianuro más altas son similares, ya sea que lo coma, beba o respire. La entrada al cuerpo a través de la piel es más lenta. Algunos trabajadores que respiraron cantidades de cianuro de hidrógeno tan bajas como 6 a 10 ppm durante años sufrieron dificultades para respirar, dolor del pecho, vómitos, alteraciones de la sangre, dolores de cabeza y agrandamiento de la glándula tiroides [1].

Se pueden medir los niveles de cianuro y tiocianato en la sangre y en la orina. Efectos perjudiciales ocurren cuando los niveles de cianuro en la sangre son mayores de 0.2 ppb, aunque algunos efectos pueden presentarse a niveles más bajos. También se pueden medir los niveles de cianuro en los tejidos si se sospecha intoxicación con cianuro.

La EPA establece normas para la cantidad de cianuro en el agua potable. La cantidad más alta que se permite es de 200  $\mu\text{g/L}$  ó 0.2 ppm. La cantidad máxima que se permite en frutas cítricas es de 50 ppm.

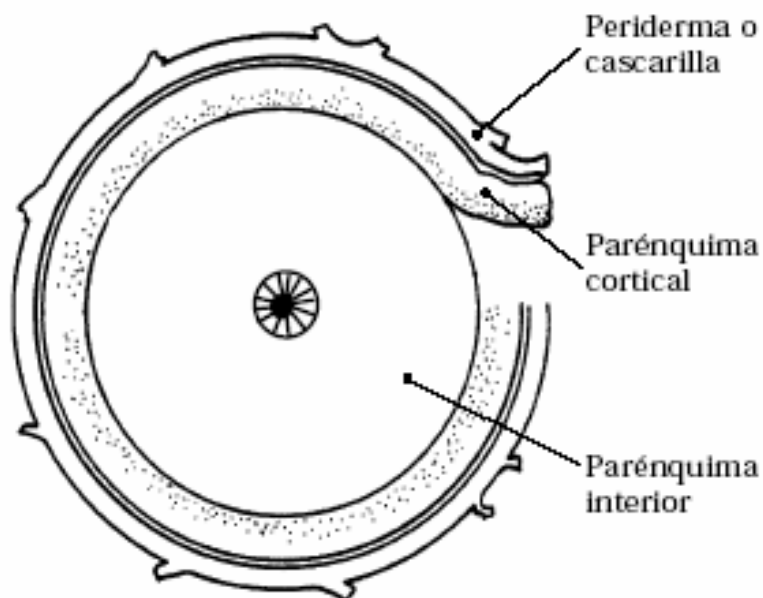
La OSHA establece límites para la cantidad de cianuro que se permite en el aire del trabajo. El límite de exposición para el cianuro de hidrógeno y para la mayoría de las sales de cianuro es de 10 ppm u 11  $\text{mg/m}^3$  de aire durante una jornada de 8 horas diarias, 40 horas semanales. El límite para exposición breve (STEL) para el cianuro de hidrógeno es de 4.7 ppm ó 5  $\text{mg/m}^3$ , promediado durante un período de 15 minutos, y no debe ser excedido en ningún momento durante el día. El NIOSH también determina los niveles que son de peligro inmediato para la salud y la vida (IDLH) para un trabajador que se expone por más de 1 hora. El IDLH para el cianuro de hidrógeno es de 50 ppm, ó 25  $\text{mg/m}^3$  para la mayoría de las sales de cianuro [1].

### 2.3 YUCA

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz) es una especie de raíz amilácea que se cultiva en los trópicos y subtrópicos. A pesar de que es uno de los cultivos alimenticios más importantes de los países tropicales, fuera de ellos es muy poco conocida. La yuca no se debe considerar simplemente como un cultivo para consumo humano, puesto que una parte apreciable de la producción es procesada y se mercadea convertida en almidón y en otros productos.

La raíz de la yuca se compone de tres tejidos: el periderma (cascarilla), el parénquima cortical (corteza) y el parénquima interior, como se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Corte transversal de raíz de yuca [10]



La yuca contiene un glucósido cianogénico llamado linamarina que, en presencia de una enzima (linamarasa, principalmente) y en medio ácido, se hidroliza y libera ácido cianhídrico (HCN) en cantidades que representan desde una dosis inocua hasta una tóxica y mortal. Esta reacción ocurre generalmente en los tejidos descompuestos de la planta o en el tracto digestivo de los animales.

Aunque la botánica y la agronomía clasificaban anteriormente las variedades de yuca como 'dulces' y 'amargas' según la cantidad de HCN que pudieran generar, esta clasificación no se usa actualmente, porque no hay estabilidad en el 'contenido' de ácido (o sea, de su precursor, linamarina) en una u otra categoría.

Las variedades 'dulces' producen generalmente 20 mg de ácido por Kg de raíces frescas (una cantidad muy pequeña), mientras que las 'amargas' llegan a producir más de 1000 mg/Kg. No se conocen aún variedades sin cianógenos. Las condiciones ambientales también pueden afectar el contenido de cianógenos de la yuca haciendo que un cultivo 'dulce' proveniente de determinada zona se torne 'amargo' en una zona distinta.

La corteza de la raíz contiene cianógenos en mayor proporción. Se encuentra también, aunque en menor cantidad, en las hojas y en otros órganos de la planta. Los métodos convencionales de preparación culinaria de la yuca son lo suficientemente efectivos para reducir el contenido de los cianógenos hasta niveles inocuos. Ahora bien, cuando se consumen raíces de una variedad 'amarga' sin cocinarlas adecuadamente y cuando la dieta carece de proteínas y de

yodo puede presentarse una intoxicación por cianuro que afectaría seriamente la salud de esa población.

## 2.4 KIT COLORIMÉTRICO DE PICRATO (B2)

El Kit B2 se desarrolló para la determinación de cianuros en productos derivados de yuca como harina, almidón, entre otros, Para la determinación con este se adicionan endógenos de linamarasa para producir la reacción completa de linamarina a acetocianohidrina. La reacción es amortiguada con un buffer de pH 8 para asegurar la hidrólisis completa de acetocianohidrina a HCN y el gas producido reacciona con el papel de picrato, que sufre un cambio en su coloración de acuerdo a la concentración presente en la muestra [5].

El kit consta de un disco de papel filtro que tiene un diámetro de 21 mm, y de papel picrato, sus composiciones químicas se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química del Kit B2 [5]

<b>DISCO BUFFER</b>	<b>PAPEL PICRATO</b>
Solución buffer 1 M de fosfato a pH 8	1.4 g de ácido pícrico
60 µL de solución de linamarasa	100 mL de carbonato de sodio al 2.5 % (peso/volumen)
1 % (peso/volumen) de gelatina	
5 % (peso/volumen) de polivinilpirrolidona	

El protocolo para su utilización se describe en el anexo B.

## 2.5 ESTANDARIZACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La validación de un método analítico consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos, previamente establecidos por el usuario, para poder resolver un problema analítico particular. Estos requisitos son los que definen los parámetros o criterios de calidad que debe poseer el método a utilizar para resolver el problema analítico. Los criterios de calidad pueden ser de tipo estadístico o bien de tipo operativo/económico [15].

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz, el analito, la cantidad de parámetros de estandarización, y de la logística empleada

para su desarrollo, puede requerir de un tiempo mas o menos considerable (en algunos casos puede superar los seis meses) [13].



## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 GENERALIDADES

La metodología para la validación del método colorimétrico de Picrato para la determinación de cianuros en aguas residuales se llevó a cabo siguiendo los parámetros establecidos en el Protocolo para la Estandarización de métodos analíticos del IDEAM, el cual propone que en total se deben correr mínimo 7 ensayos en días diferentes, que pueden ser continuos o alternos, con una diferencia máxima de tres días entre un ensayo y otro [13].

De acuerdo a ello las pruebas se llevaron a cabo en cuatro días consecutivos, en los cuales los dos primeros se alternaron con los dos métodos, el de cianuro total después de destilación y el colorimétrico de Picrato. Las pruebas se hicieron con la menor demora posible, no solo en cumplimiento del protocolo ya mencionado, sino también teniendo en cuenta las características del agua residual, las cuales son muy variables, en especial el nivel de pH, él cual no puede llegar a niveles ácidos ya que en este rango el cianuro se volatiliza y la prueba disminuye su confiabilidad. Es por ello que el control del pH es fundamental para la aplicación de estos métodos.

Para el método de Cianuro total después de destilación, el pH debe ser cercano a 12, pH al que se estabiliza la muestra una vez recolectada, con la adición de una base fuerte, en este caso KOH.

Para el método colorimétrico de Picrato en laboratorio la muestra se trae a pH 12, como en el literal anterior, y se ajusta con la adición de ácido si se requiere disminuir su nivel, como para el caso de las pruebas para determinar la robustez del método.

El número de muestras procesadas fue de 7, siguiendo nuevamente las recomendaciones del protocolo del IDEAM, excepto en la robustez, debido a la disponibilidad de reactivos y porque los requerimientos del procedimiento estadístico a seguir no lo hacen necesario.

### 3.2 MUESTRAS

Se recolectaron 7 muestras simples de agua residual en diferentes puntos del proceso como lo muestra la Tabla 3.



Tabla 3. Puntos de muestreo

<b>Punto de muestreo</b>	<b>No. de muestras</b>
Efluente Cascarilla	1
Entrada al filtro	2
Salida del filtro	2
Vertimiento a la quebrada	2

Las muestras ya mencionadas se escogieron teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones presentes en las mismas, ya que se suponen bajas las del efluente de cascarilla y la del vertimiento a la quebrada que proviene del mismo punto y se suponen altas las de entrada y salida del filtro, siendo mayores la de entrada asumiendo una mínima remoción del filtro a nivel de cianuros.

Las muestras fueron tomadas un lunes, lo que indica que los tiempos de retención en el filtro fueron altos, ya que las labores estaban suspendidas desde el viernes inmediatamente anterior. Además el muestreo se realizó en horas de la mañana, poco tiempo después de iniciado el proceso.

### **3.3 COMPARACIÓN CON EL MÉTODO DE CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN**

El método de Cianuro total después de destilación es la técnica aprobada internacionalmente para la determinación de cianuros [2], por tanto la hipótesis a probar es que éste no tiene una diferencia significativa en sus resultados con el método a validar, en este caso, el método Colorimétrico de Picrato. De este modo se aplican modelos estadísticos para cuantificar dicha diferencia, si está es mínima se dirá que el método es válido.

Para la comparación de métodos se determinó la concentración de cianuros en las siete muestras mencionadas en la Tabla 3, mediante las dos técnicas, Cianuro total después de destilación y Colorimétrico de Picrato, los resultados obtenidos se presentan en el anexo B.

A los valores resultantes se les aplican los siguientes procedimientos estadísticos con el propósito de aceptar o rechazar la hipótesis [16]:

- § Contraste t para datos emparejados.
- § Rectas de regresión para comparar métodos analíticos

## 3.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO

Para efectuar la validación del método colorimétrico de picrato se hace uso del protocolo del IDEAM y de los procedimientos estadísticos utilizados en química analítica para este fin, los cuales son:

- § Linealidad
- § Límite de detección instrumental
- § Repetitividad
- § Robustez

Los dos primeros procedimientos hacen uso de lo que Miller [16] denomina como señal, que para este caso es la absorbancia, ya que es el valor que se utiliza en la ecuación que permite determinar la cantidad de cianuros presentes en la muestra (anexo A).

### 3.2.1. Linealidad

El término linealidad se refiere a la proporcionalidad entre la concentración y la señal producida por el instrumento [13]. Para comprobar la linealidad del método se utilizan los resultados obtenidos en las siete muestras por el método Colorimétrico de Picrato, graficando absorbancia vs. Concentración total de cianuros en mg/L y se aplican los procedimientos estadísticos:

- § Pendiente de la recta de mínimos cuadrados (b)
- § Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados (a)
- § Coeficiente de correlación ( $R^2$ )

### 3.2.2. Límite de detección instrumental

Está definida como aquella concentración que proporciona una señal al instrumento (y), significativamente diferente de la señal del blanco [16]. Para su determinación se hace uso de la gráfica de mínimos cuadrados, que es función de:

- § La ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados (a)
- § El error aleatorio en dirección “y”

### 3.2.3 Repetitividad

Un método es repetitivo cuando no existe una diferencia significativa entre los diversos valores encontrados en el análisis de una misma muestra, y bajo la ejecución de un solo analista. Para evaluar este parámetro se repite la prueba siete veces por el método colorimétrico de picrato a la muestra dos de la entrada al filtro. Este procedimiento se hace con la muestra a pH 8, temperatura ambiente y se lleva a cabo por una sola persona. Se aplica al conjunto de resultados el análisis de varianza y se interpreta el valor obtenido.

### 3.2.3 Robustez

La robustez del método se refiere a la propiedad de permanecer inalterado al cambio de una variable que posiblemente afecte el sistema, como por ejemplo: presión, temperatura, pH, entre otros; para así observar el impacto que tiene sobre el método. Se realizó la medida de la robustez variando las temperaturas y el pH, bajo el supuesto de que son los factores que pueden producir mayor alteración de los resultados

Las pruebas se realizaron para tres temperaturas y cuatro niveles de pH con una misma muestra, realizando combinaciones de las mismas para obtener una matriz 3x4. La muestra elegida fue la de salida del filtro (muestra 2).

La estadística a aplicar es la correspondiente a bloques completos aleatorizados (ANOVA bilateral), en donde se compara el valor razón de varianza (R.V), con la correspondiente distribución F, si R.V es menor que F se concluye que el parámetro no interfiere con el método, de lo contrario sí tiene influencia [28].

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 COMPARACIÓN CON EL MÉTODO DE CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN

#### 4.1.1 Contraste t para datos emparejados

Como se mencionó en la metodología esta comparación, pretende mostrar que no hay una diferencia significativa en los resultados obtenidos con el método colorimétrico de Picrato, respecto al de Cianuro Total después de destilación. Se plantea que esta diferencia es mínima si el t tabulado es mayor al calculado con una probabilidad del 5 % ( $P = 0.05$ ).

Como puede verse en la Tabla 4, el valor de t calculado es menor que el tabulado, para una  $P = 0.05$ , esto indica que las diferencias entre los dos métodos están distribuidas normalmente, y que puede concluirse que la aplicación del método colorimétrico de picrato es válida para la determinación de cianuro en aguas residuales.

Tabla 4. Valor de t para datos emparejados

t calculado	0,5024
$t_6$ (tabulado)	2,4500

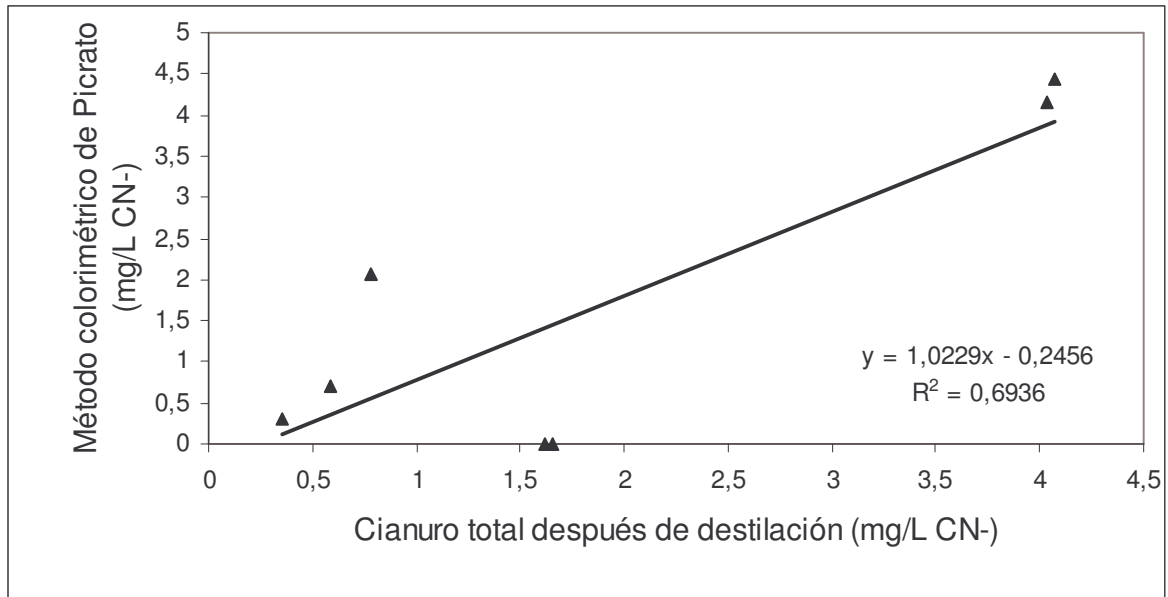
#### 4.1.2 Recta de regresión para la comparación de métodos analíticos

Si la gráfica de los dos métodos comparados, describe una línea recta, puede decirse que éstos tienen precisiones similares o iguales; de no ser así se asume que el método a validar (eje Y) es menos preciso que el método patrón (eje X).

Para esta comparación se asume que los errores sistemáticos y aleatorios sólo provienen del método tabulado en el eje Y (errores homocedásticos).

Mediante procedimientos estadísticos se determinaron los límites de confianza al 95 % de la ordenada y la pendiente de la recta obtenida, la cual presenta un coeficiente de correlación algo bajo, 0.6936; como muestra la Figura 3, por lo tanto se hizo necesaria la utilización en los cálculos de una probabilidad del 10 %

Figura 3. Comparación de la concentración de cianuro determinada por el método colorimétrico de picrato y el de Cianuro total después de destilación.



El valor obtenido de coeficiente de correlación indica que el método colorimétrico de Picrato aplica en la determinación de cianuros en aguas provenientes del proceso de extracción de almidón agrio de yuca, ya que obtener un valor muy cercano a uno, era imposible debido a que este método no captura todo el cianuro desprendido por la muestra, al ser el papel de picrato una franja; el área de contacto no es del 100%, así que todo el cianuro desprendido no lo logra colorearlo; mientras que el de Cianuro total después de destilación sí lee toda la cantidad de cianuro presente en la muestra.

La Tabla 5, muestra los límites de confianza, estos valores son bastante grandes lo que refleja que la precisión del método no es tan alta con respecto a la de Cianuro total después de destilación, esta precisión está aproximadamente en el 90 %, ya que es este el valor tomado en la comparación del valor estadístico t, utilizado en la determinación del límite de confianza.

Tabla 5. Límites de confianza

	Valor	Límite de confianza
Pendiente de la recta de mínimos cuadrados (b)	1.0229	0.6546
Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados (a)	-0.2456	3.2415

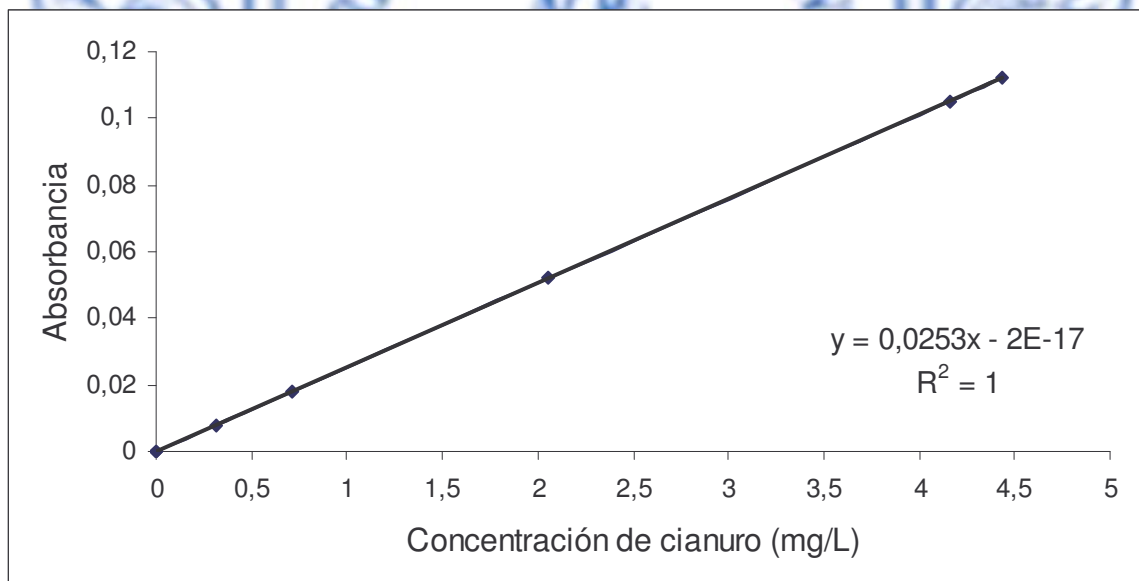
## 4.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO

### 4.2.1. Linealidad

La linealidad del método se determinó utilizando como señal la absorbancia (con una longitud de onda de 510nm), ya que es la medición directamente empleada para la determinación de la concentración de cianuros.

El coeficiente de correlación obtenido es 1, lo que indica que el método es totalmente lineal respecto a la señal, que en este caso es la absorbancia, como lo muestra la Figura 4, esto es de esperarse ya que la ecuación que se utiliza para su determinación también lo es.

Figura 4. Comparación de la absorbancia y la concentración de cianuro por el método colorimétrico de Picrato



### 4.2.2. Límite de detección instrumental

El límite de detección instrumental, en este caso hace referencia al mínimo valor de concentración de cianuro que el instrumento, o sea la absorbancia, podría detectar en una muestra de agua residual, la cual es de  $4.12 \times 10^{-4}$  mg CN/L, el cual es un valor bastante bajo, que hace al método sensible a bajas concentraciones. Debe tenerse en cuenta que este valor sería sólo obtenido en

trabajo de laboratorio, ya que en el campo la lectura no se hace por absorbancia sino por comparación visual con la escala colorimétrica.

#### 4.2.3 Repetitividad

Para obtener la repetitividad del método se usa como parámetro estadístico la varianza, la cual es de 0.0305; el cual es un valor lo suficientemente bajo como para concluir que el método es repetitivo, ya que no se presentan diferencias significativas dentro de una misma muestra y bajo las mismas condiciones.

#### 4.2.4 Robustez

Los factores considerados que pueden alterar los resultados obtenidos en el método colorimétrico de Picrato son la temperatura y el pH, para la verificación de esta hipótesis se utilizó el procedimiento estadístico denominado Anova Bilateral, aplicado a una matriz 3x4, a tres niveles de temperatura (20.1 °C, 26.7°C y 35°C) y cuatro niveles de pH (4.5, 6.5, 8.5 y 12), los resultados de la matriz se tabulan en el anexo A.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en donde para ambos parámetros R.V es menor que F (Tabla 6), se concluye que la temperatura y el pH no son parámetros significativos, que puedan alterar los resultados de concentración de cianuro en una muestra de agua residual.

Tabla 6. Resultados de Robustez

Fuente	R.V	F	Conclusión
Temperatura	0,342401808	5,14	No influye
pH	0,153317932	4,76	No influye

## 5. CONCLUSIONES

El método colorimétrico de picrato al ser comparado estadísticamente con el de Cianuro Total después de destilación, da una diferencia poco significativa, por lo cual puede decirse que este método es válido en la determinación de cianuros en aguas residuales. Estos resultados se obtienen con un 95 % de confiabilidad.

La correlación entre los métodos es lineal, aunque su coeficiente de correlación no es muy alto, los límites de confianza se encuentran con un 90% de confiabilidad, lo que indica que el método colorimétrico de picrato no es muy preciso respecto al de cianuro total después de destilación. Esto aplica sólo cuando se efectúa la determinación a nivel de laboratorio, pero si esta se lleva a cabo en campo, estos límites son despreciables respecto a los rangos manejados en la carta colorimétrica [Figura 15].

El límite de detección es de  $4.12 \times 10^{-4}$  mg CN<sup>-</sup>/L, el cual es un valor lo suficientemente pequeño como para concluir que el método a nivel de laboratorio es muy sensible. A nivel de campo el límite de detección es de 5 ppm.

El método colorimétrico de Picrato es repetitivo, ya que el valor obtenido para la varianza es de 0.0305, valor que refleja que no se presentan diferencias significativas dentro de una misma muestra y bajo las mismas condiciones.

De acuerdo a la estadística aplicada en la robustez, la temperatura y el pH no son parámetros que influyen significativamente en la determinación de cianuro en aguas residuales, mediante el método colorimétrico de picrato; pero debido al valor del residual obtenido del mismo procedimiento, el cual es de 0.6704; se deduce que estos resultados pueden ser poco confiables, ya que es sabido, que el pH sí es un factor determinante, ya que a valores menores de 5, la enzima linamarasa se inhibe y por tanto la reacción de acetocianohidrina a ácido cianhídrico no sería completa, además la muestra previa al montaje necesita de pH básicos, de lo contrario el cianuro se volatiliza.

La correlación pudo verse afectada porque el papel de picrato no decolora totalmente, ya que el pegante con que es adherido a la cinta no lo permite, lo cual obviamente altera los resultados.

Las industrias de nuestro país podrían utilizar este método no solo en prevención de la contaminación sino también en protección de sus trabajadores, como parte de sus programas de salud ocupacional.



## 6. RECOMENDACIONES

Aunque de acuerdo con los resultados obtenidos en la prueba de robustez, la temperatura y el pH no son parámetros influyentes en el método, podría hacerse un estudio más amplio, que incluya un mayor número de repeticiones, con muestras que varíen en su concentración; para así encontrar un pH y temperatura óptima, como lo sugieren otros kit.

Si este método llega a ser comercializado en el país podría realizarse, en conjunto con otros laboratorios, la prueba de reproducibilidad.

La robustez puede ampliarse a otros factores como tiempo de reacción, de decoloración, antigüedad de los papeles de picrato, condiciones de almacenamiento, entre otros.

Podría estudiarse la factibilidad de la elaboración de los papeles picrato, ya que el Dr. H. Bradbury [4] tiene un documento respecto a ello [7].

Podría probarse la efectividad del método con aguas residuales provenientes de otras industrias como las mineras, producción de sustancias químicas orgánicas, plantas de hierro y acero, entre otras.



**PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTO DE MONDOMO (CAUCA)**



## 1. INTRODUCCIÓN

A pesar de que nuestro país está catalogado como uno de los más ricos en recursos hídricos es preocupante que muchas de nuestras poblaciones no cuenten con agua potable para satisfacer sus necesidades básicas. Si a este problema se le suma que las fuentes están siendo continuamente contaminadas por actividades antrópicas, a largo plazo no solamente será muy difícil satisfacer a estas comunidades por los altos costos que tendrá la potabilización de estas fuentes, sino también se verán afectadas actividades como la pesca, la recreación, el riego de cultivos, entre otros.

Debido a que la economía de nuestro país se encuentra en déficit desde hace muchos años, las pequeñas poblaciones con bajos recursos, tienen que acudir a las fuentes hídricas más cercanas para suplir dichas necesidades, y al encontrarse altamente intervenidas, los problemas sanitarios ocasionados por agentes patógenos afectarán a estas comunidades, produciendo efectos adversos a la salud e incluso la muerte.

La contaminación hídrica se ha convertido en un factor preocupante, es por eso de vital importancia adelantar estudios que permitan evaluar el estado real de las fuentes hídricas, en otras palabras la calidad del agua, lo que incluye características físicas, químicas y biológicas; dentro de las metodologías de evaluación biológica aplicables en nuestro medio se encuentra el índice BMWP adaptado a las características biológicas y ecológicas de las comunidades de macroinvertebrados locales, método que se considera sencillo, económico y de alta confiabilidad, lo que lo hace muy asequible. A su vez es importante complementar esta metodología con análisis fisicoquímicos hídricos que permiten establecer con mayor precisión cuantas y cuales son las sustancias contaminantes.

Los parámetros fisicoquímicos dan una idea sobre las condiciones del medio en el momento y sitio de muestreo, pero no revelan las fluctuaciones en el espacio y en el tiempo. En contraste los organismos bénticos reflejan las condiciones actuales y también los cambios durante períodos prolongados, debido a la poca movilidad y a sus ciclos prolongados de vida. Por ello relacionar ambas metodologías sería lo más conveniente. El auge de esta metodología se dio a partir del estudio taxonómico de los macroinvertebrados acuáticos por investigadores como Roldán, Aragón, Bedoya, Zamora, entre otros [20].

Una fuente de contaminación en el Norte de nuestro departamento es la realizada por las rallanderías de almidón agrío de yuca, principal actividad económica de la zona; que a lo largo del tiempo han ido deteriorando las fuentes hídricas, creando preocupación entre sus habitantes, que evidencian los cambios físicos y químicos

que se han ido presentando, ya que hoy es imposible su uso para la recreación, pesca y otros. Esto ha generado que instituciones como la CRC se hayan apersonado de la situación y estén invirtiendo en proyectos de evaluación y mitigación, estudios encaminados a la evaluación y mejoramiento de los sistemas de tratamiento de las aguas residuales allí generadas, y a la caracterización de las mismas, para catalogar los daños que estas pueden ocasionar a las fuentes hídricas receptoras.



## 2. ANTECEDENTES

A nivel departamental se han realizado dos estudios concernientes a la evaluación de la calidad biológica de ecosistemas lóticos a los que se vierten aguas residuales provenientes del proceso de extracción de almidón agrio de yuca, los cuales son de mucha relevancia para este trabajo ya que se presentan en la misma zona de vida, y con la misma fuente de contaminación.

### **2.1 CALIDAD BIOLÓGICA DE DOS ECOSISTEMAS LÓTICOS AFECTADA POR AGUAS RESIDUALES DE RALLANDERÍAS DE YUCA, MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE SUS MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS COMO BIOINDICADORES, COMPARANDO ADEMÁS LA APLICACIÓN DE LOS ÍNDICES DE SHANNON-WEAVER Y BMWP.**

Este trabajo comprende el análisis de tipo biológico de dos quebradas; La Chapa y La Tiembla, ubicadas en el corregimiento de Mondomo. Las muestras se tomaron en diferentes fechas del año 1999 y en cuatro diferentes sitios para cada quebrada, a dichas muestras se les aplicaron los índices BMWP y Shannon. Las quebradas recorren áreas correspondientes a la zona de vida de bosque húmedo premontano (bh-PM) con transición al bosque seco Premontano (bs-PM) según la clasificación de Holdridge [31].

En donde se concluyó que los cuerpos de agua presentan algún grado de alteración o contaminación que va de mediana a severa; debido a que los vertimientos de las rallanderías (9 para la quebrada La Tiembla y 11 para La Chapa) afectan la calidad de las fuentes hídricas [31].

Los resultados de diversidad y BMWP se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Índices de diversidad de Shannon-Weaver y calidad biológica BMWP por sitio y fecha de muestreo, calculados a partir de las muestras colectadas en cada caso [31]

SITIOS FECHAS	Quebrada La Chapa				Tiembla			
	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
Julio 27/99	* 1.73	0.00	0.95	0.75	1,91	0.08	0,08	0.13
	** 95	2	15	14	52	10	8	5
Septiembre 10 /99	0,14	0.72	0,82	0,66	2.26	0.53	0.70	0.55
	3	31	31	16	52	27	20	13
Octubre 1/99	1.26	0.69	0.97	0.19	1.91	1.46	0,41	0.31
	27	3	23	6	27	24	6	6
Noviembre 12/99	0.24	0.11	1.00	0.15	1.65	0,12	0,00	0.05
	5	6	28	8	40	8	2	4
Diciembre 10/99	1,10	1.26	1.24	0.60	0.88	0.84	0,67	0.72
	19	20	45	19	20	18	17	7
*Shannon								
**BMWP								

## 2.2 EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE LA QUEBRADA ABEJONALES GENERADA POR LOS VERTIMIENTOS DE LAS MICROEMPRESAS DEL ALMIDÓN DE YUCA EN LA VEREDA MANDIVÁ DEL MUNICIPIO DE SANTANDER DE QUILICHAO

Esta evaluación se realiza mediante el análisis de las características fisicoquímicas hídricas y la distribución de las comunidades bénticas y microbiológicas antes y después de los vertimientos.

La zona de estudio tiene una longitud de 6 Km y recorre áreas correspondientes a la zona de vida de bosque húmedo Premontano (bh-PM) según la clasificación Holdridge [22]. Se realizaron muestreos en dos zonas, aguas arriba y aguas abajo de los vertimientos (en total son 3), en época lluviosa y época seca.

En la zona 1 se tiene poca intervención antrópica, permitiendo estabilidad y diversidad en la comunidad de macroinvertebrados acuáticos, mientras que la zona 2 presenta una marcada intervención antrópica, lo cual es evidente por el cambio de la fauna béntica, puesto que los individuos recolectados indicaron aguas medianamente contaminadas, sumada a una baja diversidad [22].

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Índice de diversidad de Shannon Weaver y de calidad biológica (UMWP) por época y zona de muestreo [22].

ÍNDICE	ÉPOCA SECA		ÉPOCA LLUVIA	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
Shannon-Weaver	2.25	0.70	2.38	0.52
BMWP	172	39	152	46



### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 BIOINDICACIÓN Y LA EVALUACIÓN BIOLÓGICA DE LA CALIDAD DE AGUAS EPICONTINENTALES

La bioindicación puede entenderse como la utilización de organismos y comunidades como indicadores de las características abióticas de un determinado ecosistema. En este caso la buena calidad biológica de un ecosistema acuático se presenta cuando sus características naturales son óptimas para el desarrollo de una comunidad biótica compleja con una alta diversidad y constituida por organismos característicos o propios de aguas limpias; entonces la calidad biológica es una propiedad determinada cualitativa y cuantitativamente por las características de la composición y estructura de la comunidad biótica en general o de un grupo de flora o fauna en particular [30].

Para la evaluación de la calidad de las aguas desde el punto de vista biológico se puede utilizar cualquiera de los grupos bióticos mediante el análisis de la estructura de su comunidad, el cálculo de índices de diversidad homologables a índices de calidad. Los grupos bióticos utilizados bien pueden ser bacterias, algas micrófitas, protozoos, macroinvertebrados o peces; sin embargo, actualmente las comunidades de macroinvertebrados son las más comunes para tal fin [30].

#### 3.2 MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS EN CALIDAD DE AGUAS

Las razones por las cuales se consideran los macroinvertebrados como los mejores indicadores de calidad del agua son las siguientes: [25]

- Son abundantes, de amplia distribución y fáciles de recolectar.
- Son sedentarios en su mayoría y por tanto, reflejan las condiciones locales.
- Relativamente fáciles de identificar, si se comparan con otros grupos, como las bacterias, virus, entre otros.
- Presentan los efectos de las variaciones ambientales de corto tiempo.
- Proporcionan información para integrar efectos acumulativos.
- Poseen ciclos de vida largos.
- Son apreciables a simple vista.
- Se pueden cultivar en el laboratorio.
- Responden rápidamente a los tensores ambientales.
- Varían poco genéticamente



### **3.2.1 Respuesta de las comunidades de macroinvertebrados a la contaminación**

Metcalf, distingue tres enfoques principales para evaluar la respuesta de las comunidades de macroinvertebrados a la contaminación. Estos son: el saprobio, el de diversidad y el biótico [25].

#### **3.2.1.1 El enfoque saprobio**

Kolkwitz y Marsson designaron en Alemania el término saprobio para referirse a la capacidad que tenían ciertos organismos de vivir en determinados niveles de contaminación. Distinguieron tres niveles de autopurificación o saptobiedad:

- Zona polisapróbica: predominantemente de procesos reductivos.
- Zona mesosapróbica: parcialmente reductiva con procesos predominantemente oxidativos.
- Zona oligosapróbica: exclusivamente procesos oxidativos.

Posteriormente estos mismos autores dividieron la zona mesosapróbica en alfamesosapróbica para referirse a muy alta contaminación y betamesosapróbica para contaminación media. Luego añadieron un quinto nivel que llamaron cataróbica, para referirse a aguas muy limpias. Utilizando cerca de 800 plantas y animales saptobiontes, desarrollaron el sistema saptóbico de clasificación, así:

- Altamente contaminado = zona polisapróbica
- Muy contaminado = zona alfamesosapróbica
- Moderadamente contaminado = zona betamesosapróbica
- Poco contaminado = zona oligosapróbica
- Sin contaminación = zona cataróbica

#### **3.2.1.2 El enfoque de la diversidad**

Incluye tres componentes fundamentales de las comunidades naturales: riqueza, uniformidad y abundancia para describir la respuesta de la comunidad a la calidad ambiental. Una comunidad natural se caracteriza por presentar una gran diversidad de especies y un bajo número de individuos por especie; o un bajo número de especies y muchos individuos de éstas. Una comunidad bajo la presión de la contaminación se caracteriza por poseer un bajo número de especies con un gran número de individuos por especie. Esta situación también se observa en la

naturaleza en lugares como en las grandes profundidades de los lagos y el mar, grandes alturas en las montañas y en temperaturas extremas. Con base en lo anterior, la diversidad de la comunidad se considera como una medida de la calidad del agua.

### **3.2.1.3 El enfoque biótico**

Incluye los aspectos esenciales de la saprobiedad, combinando una medida cuantitativa de diversidad de especies con la información cualitativa sobre la sensibilidad ecológica de taxones de individuos en una expresión numérica simple. Beck propuso el índice biótico en los Estados Unidos basado en la relación entre especies intolerantes y tolerantes a la contaminación; los valores se encuentran entre 0 y 10.

## **3.3 COMUNIDADES**

Una colección de organismos que interactúan directa o indirectamente conforman una comunidad. Esta definición abarca la idea de comunidad en su sentido más amplio. Dentro de la comunidad algunas especies llevan a cabo funciones similares o explotan el mismo recurso. Estos grupos son llamados gremios [26].

Otras definiciones frecuentes de comunidad son más restrictivas. Los zoólogos aplican el término a especies relacionadas, tales como comunidad de pájaros o la comunidad de mamíferos de un bosque o prado determinado. Los botánicos prefieren el término asociación para la comunidad de plantas con una composición definida de especies. Los ecólogos utilizan el término para contrastar características básicas. Hablan de comunidades heterótrofas y autótrofas. Aunque los ecólogos clasifican las comunidades de diferentes maneras, todas éstas poseen ciertas características que definen su estructura, física y biológica. Estas características varían tanto en el espacio como en el tiempo [26].

La composición de especies que incluyen tanto su número como abundancia relativa define la estructura biológica de una comunidad. Una comunidad puede estar formada por unas pocas especies comunes; o puede poseer una gran variedad de especies, algunas comunes con una alta densidad poblacional pero la mayoría con bajas densidades poblacionales. Cuando una única o unas pocas especies predominan en una comunidad, estos organismos son dominantes. No es fácil determinar las especies dominantes. Los dominantes en una comunidad pueden ser los más numerosos, los que poseen la mayor biomasa, los que se adelantan a acaparar la mayoría del espacio, los que realizan la mayor

contribución al flujo de energía o ciclo de nutrientes, o los que de alguna otra manera controlan o influyen sobre el resto de la comunidad [26].

Entre el conjunto de especies que componen la comunidad, unas pocas son abundantes, siendo escasa la mayoría. Se puede descubrir esta característica contando todos los individuos de cada especie en una serie de parcelas de muestreo dentro de una comunidad y determinando en que porcentaje contribuye cada uno al conjunto de la comunidad. Esta medida se conoce como abundancia relativa [26].

La diversidad de especies hace referencia tanto al número de especies, riqueza de especies, la abundancia relativa de individuos entre las especies, equitatividad de especies [26].

Los dos componentes riqueza de especies y equitatividad de especies, son útiles en la medida de la diversidad de especies. Se dice que una comunidad que contiene unos pocos individuos de muchas especies posee una mayor diversidad que una comunidad que tiene el mismo número total de individuos pero que pertenecen solamente a unas pocas especies [26].

### **3.4 INDICES DE CALIDAD DE AGUAS**

#### **3.4.1 Índice BMWP**

El Biological Monitoring Working Party Score System o Sistema para la Determinación del índice de Monitoreo Biológico (índice BMWP), interpretado por Armitage, en Gran Bretaña al amparo del "National Water Council", consiste en la ordenación de los macroinvertebrados acuáticos al nivel taxonómico de familia, en diez grupos en una escala de mayor a menor tolerancia a las alteraciones de las condiciones normales naturales de los cuerpos de agua, asignando valores entre uno y diez puntos respectivamente [30].

Con base en estos estudios, investigadores en Colombia como Zamora H., Roldan G., Zúniga de C, y otros, adecuaron el método, como se muestra en la Tabla 9 y la Tabla 10, con la finalidad de contribuir una vez más con la diversidad y enriquecimiento de las metodologías de trabajo en el campo de los análisis de la calidad de las aguas en los ecosistemas lénticos y lóticos de Colombia.

Tabla 9. Niveles de bioindicación de las familias de macroinvertebrados acuáticos y su respectiva puntuación, de acuerdo con la adaptación realizada para Colombia del índice BMWP [30]

<b>ORDENES</b>	<b>FAMILIA</b>	<b>PUNTOS</b>
Plecóptera Efemeróptera Tricóptera  Díptera Hidroida	Perlidae Euthyplociidae, Polymitarcyidae Odontoceridae, Glossosomatidae, Rhyacophilidae, Calamoceratidae, Hydroptilidae, Blepharoceridae Hidridae, Clavidae, Petasidae	10
Efemeróptera Odonata Tricóptera  Díptera Coleóptera	Oligoneuridae, Leptophlebiidae Megapodagrionidae, Polythoridae Hydrobiosidae, Xiphocentronidae, Philopotamidae Simullidae, Psephenidae	9
Odonata Tricóptera Coleóptera Hemiptera  Díptera	Coenagrionidae, Calopterygidae Helicopsychidae Dytiscidae, Ptilodactylidae, Scirtidae Notonectidae, Mesoselviidae, Hebridae, Naucoridae Dixidae	8
Efemeróptera Tricóptera Coleóptera  Hemiptera Díptera Mesogastropoda	Tricorythidae, Leptohiphidae Polycentropodidae, Psychomyiidae Elmidae, Dryopidae, Staphylinidae, Girinidae Pleidae, Vellidae, Guerridae Empididae, Dolichopodidae, Muscidae Melaniidae	7
Efemeróptera Tricóptera Coleóptera Odonata Lepidóptera Neuróptera Decapoda Anfipoda Gordioidea Unionoidea Tricladida	Baetidae Hidropsychidae, Leptoceridae Noteridae, Haliplidae Libellulidae, Pyrallidae Corydalidae Atyidae Hyalinellidae Gordiidae, Chordodidae Unionidae Planariidae, Dugesidae	6
Coleóptera Odonata Díptera	Limnephilidae Aeshnidae, Lestidae Tabanidae, Ceratopogonidae	5

<b>ORDENES</b>	<b>FAMILIA</b>	<b>PUNTOS</b>
Coleóptera Díptera Hidracarina Hemiptera Basommatophora	Curculionidae, Chrysomelidae Tipulidae, Stratiomyidae, Culicidae. Hidracaridos Conxidae, Hydrometridae Ancyliidae, Chilinidae	4
Hemiptera Coleóptera Tricóptera Díptera Mesogastropoda	Nepidae, Gelastocoridae, Saldidae Hydrophilidae Leptoceridae Psychodidae Goniobasidae, Hydrobiidae	3
Díptera Basommatophora Haplotaxida Glossiphonuiformes	Chironominae Chironomidae, Orthocladinae, Tanypodinae. Physidae, Limnaeidae, Planorbidae Todas las familias (Excepto tubifex) Glossiphoniidae, Ozobanchidae, Cyclobdellidae, Cylicobdellidae, Piscicolidae, Macrobdeleidae.	2
Haplotaxida Díptera	Tubificidae, (Tubifex) Syrphidae, Ephydriidae	1

Una vez clasificada la muestra se le asigna el puntaje correspondiente, dicha puntuación es independiente del número de géneros encontrados dentro de una familia (la puntuación será la misma con un representante o con varios). Se suman los puntajes y el resultado se compara con la Tabla 10.

Tabla 10. Clases, valores y características para las aguas clasificadas mediante el índice BMWP adaptado para Colombia [30]

<b>CLASE</b>	<b>RANGO</b>	<b>CALIDAD</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>COLOR CARTOGRÁFICO</b>
I	>121	Muy Buena	Aguas muy limpias	Azul oscuro
II	101 -120	Buena	Aguas limpias	Azul claro
III	61-100	Aceptable	Aguas medianamente contaminadas	Verde
IV	36-60	Dudosa	Aguas Contaminadas	Amarillo

CLASE	RANGO	CALIDAD	CARACTERÍSTICAS	COLOR CARTOGRÁFICO
V	16-35	Critica	Aguas muy contaminadas	Naranja
VI	<15	Muy crítica	Aguas Fuertemente contaminadas	Rojo

### 3.4.2 Índice de diversidad de Shannon-Weaver

Este índice es uno de los muchos índices de diversidad. Basado en la teoría de la información, mide el grado de incertidumbre. Si la diversidad es baja, entonces la seguridad de tomar una determinada especie por azar es alta. Si la diversidad es elevada, entonces es difícil predecir a que especie pertenecerá un individuo tomado al azar. Una elevada diversidad significa una alta impredecibilidad [26].

Este índice refleja igualdad: Mientras más uniforme es la distribución entre las especies que componen la comunidad, mayor es el valor [25].

El índice de diversidad puede usarse como una medida de la contaminación. Valores menores de 1.0 corresponden a aguas muy contaminadas, entre 1.0 y 3.0 para ambientes de moderada contaminación y mayores de 3.0 para aguas claras [20].

$$H' = -\sum \left(\frac{n_i}{N}\right) * \ln\left(\frac{n_i}{N}\right)$$

Donde:

- $n_i$ : Número de individuos de la especie  $i$
- $N$ : Número total de individuos

### 3.4.3. Índices de similitud

Expresan el grado en que dos muestras son semejantes por las especies presentes en ellas. A partir de un valor de similitud ( $s$ ) se puede calcular fácilmente disimilitud ( $d$ ) entre las muestras, mediante la aplicación de la expresión matemática:  $d = 1 - s$  [19].

### 3.4.3.1 Coeficiente de similitud de Jaccard

El intervalo de valores de este índice va de cero, cuando no hay especies compartidas entre ambos sitios, hasta 1 cuando los dos sitios tienen la misma composición de especies [19].

$$I_j = \frac{c}{a+b-c}$$

Donde:

- a: Es el número de especies presentes en el sitio A
- b: Es el número de especies presentes en el sitio B
- c: Número de especies presentes en ambos sitios.



#### 4. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El municipio de Santander de Quilichao, está ubicado al norte del departamento del Cauca, Mondomo es uno de sus corregimientos, sitio en donde tiene su origen la quebrada La Tiembla, con un recorrido de 5.5 Km y una pendiente promedio de 35 %, es afluente del río Mondomo, tributario del río Ovejas que a su vez desemboca en el río Cauca [31].

La quebrada se ubica en la zona de vida de bosque húmedo premontano (bh-PM) con transición a bosque seco Premontano (bs-PM) según la clasificación de Holdridge [31]. Se escogieron tres zonas de muestreo, como muestra la Figura 5.

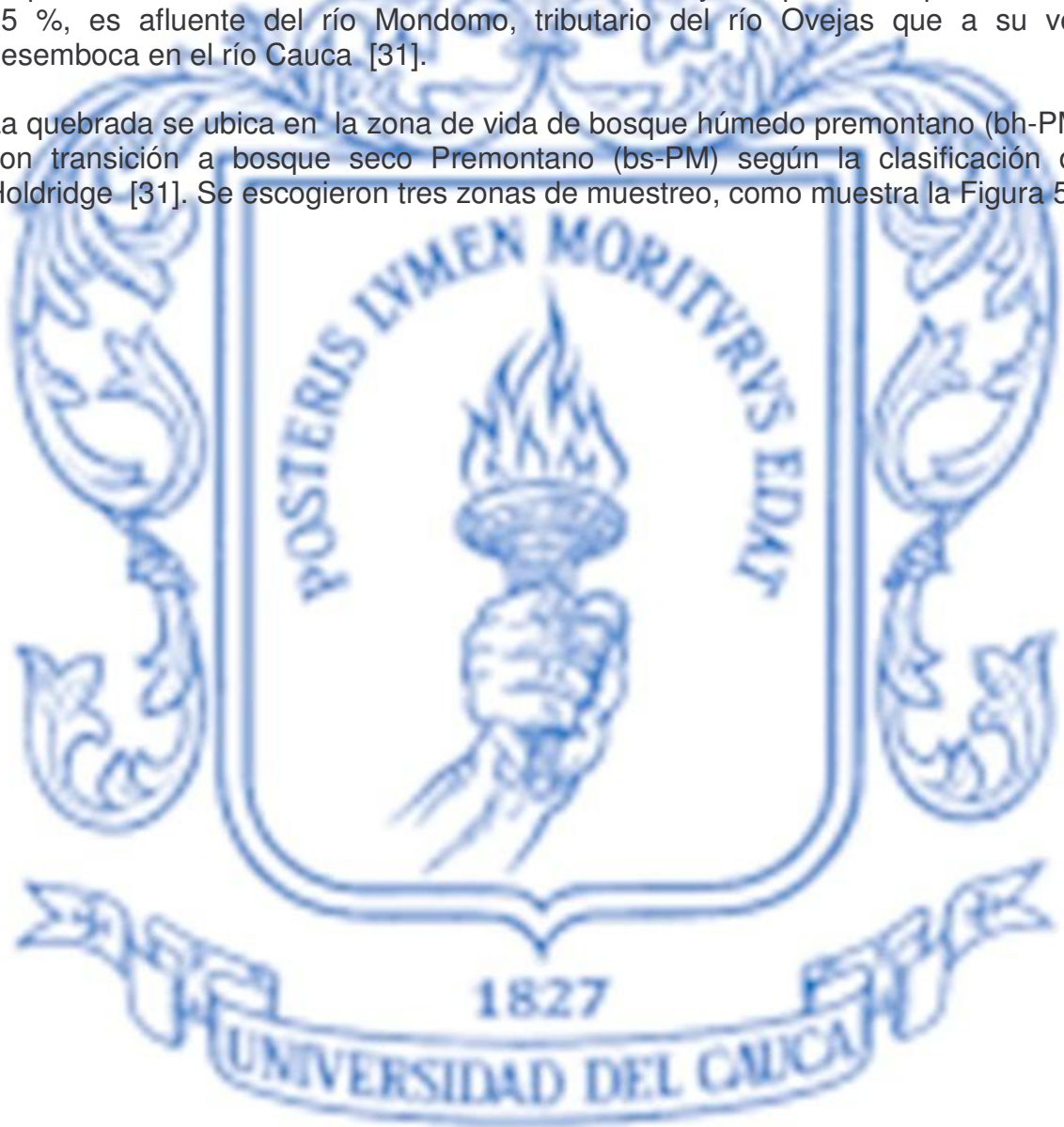
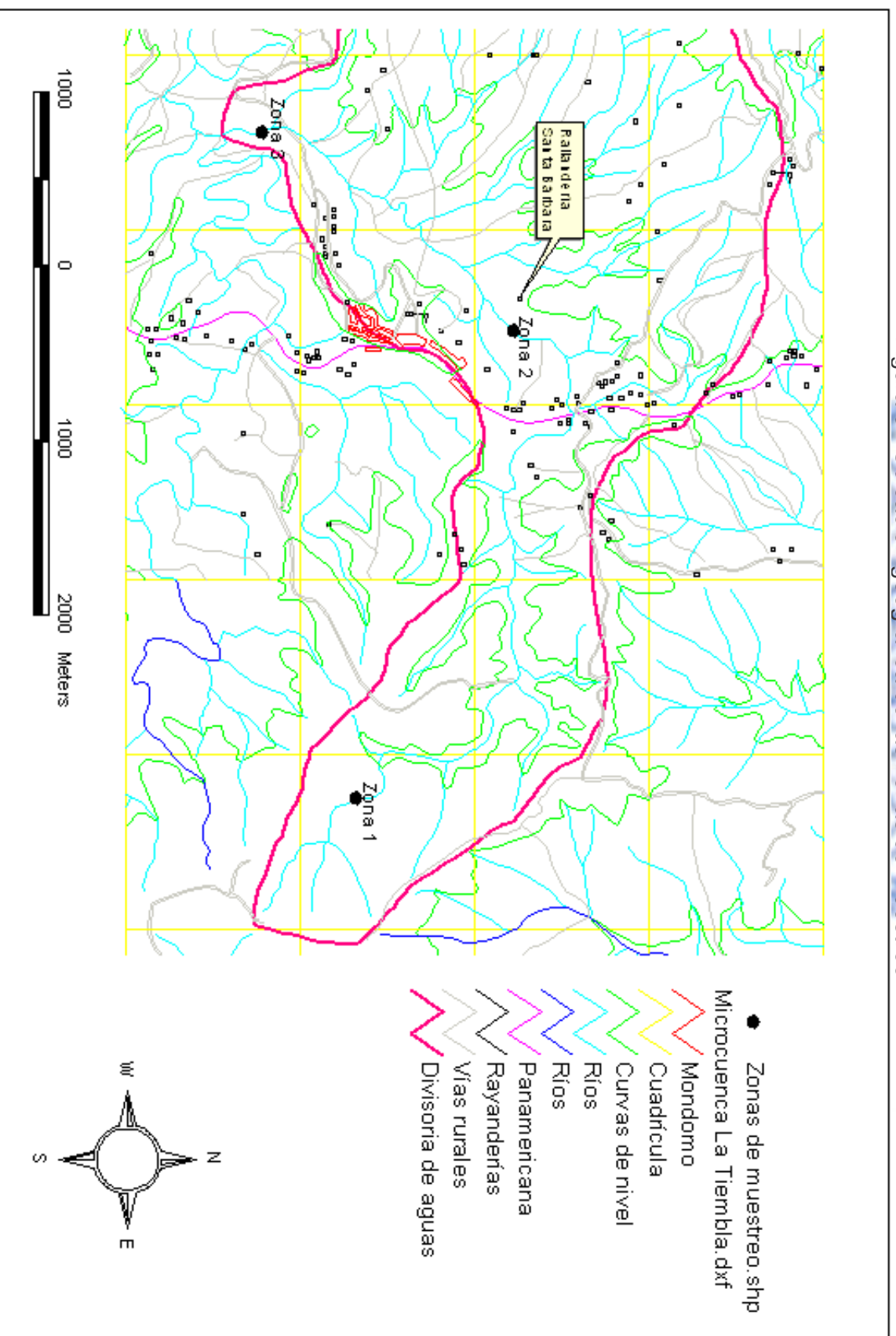




Figura 5. Ubicación geográfica de las zonas de muestreo



## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 SELECCIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO

La quebrada La Tiembla recibe en total efluentes de 16 rallanderías, de las cuales, se seleccionó una de ellas; la denominada “Santa Bárbara”.

Para verificar el impacto sobre la comunidad de macroinvertebrados acuáticos se escogieron tres zonas de muestreo:

1. Nacimiento de la quebrada; donde aún no ha recibido ninguna descarga proveniente del proceso de extracción de almidón agrio de yuca.
2. 500 m antes de la descarga de la rallandería “Santa Bárbara”.
3. 500 m antes de la desembocadura de la quebrada al río Mondomo.

Los sitios seleccionados se muestran en el Anexo E.

### 5.2 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS DE MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS

La captura de macroinvertebrados acuáticos se realizó durante el mes de mayo de 2005, se utilizó el método de captura con red de pantalla de 1 m × 1 m, para realizar los barridos en el fondo y en la vegetación marginal sumergida, siendo este el artefacto más sencillo y eficiente para obtener una abundante y variada muestra. Una persona la toma por sus dos mangos fijándola al sustrato en contra de la corriente y otra persona remueve el fondo con sus pies aguas arriba; las larvas presentes son arrastradas por la corriente y atrapadas en la red. A su vez se utilizó el método manual donde se retiró individualmente los macroinvertebrados adheridos a rocas y hojarasca. Se utilizaron pinzas entomológicas para desalojar los macroinvertebrados acuáticos de sus refugios en las rocas (muestreo 1 y 2) y los que se encontraban sobre la película de agua (muestreo 3) [24].

Los macroinvertebrados acuáticos recolectados se preservaron en alcohol al 70 % en frascos plásticos, en los cuales se transportaron al laboratorio de Recursos Hidrobiológicos de la Universidad del Cauca, donde fueron posteriormente identificados empleando las claves taxonómicas de Roldán [24].

### 5.3 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

Los parámetros medidos en los tres puntos seleccionados fueron:

1. pH: medido directamente en el campo
2. Temperatura del agua: medida directamente en el campo
3. Oxígeno disuelto: La muestra fue tomada en un winkler, posteriormente se fijó el oxígeno en campo, para finalmente determinarlo en laboratorio.
4. DBO<sub>5</sub>
5. Nitritos
6. Nitrógeno amoniacal

Los métodos utilizados para su determinación se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Métodos utilizados en la determinación de la fisicoquímica de aguas

PARÁMETRO	MÉTODO[2]
pH	Electrométrico con electrodo de vidrio (4500 H <sup>+</sup> . B)
Temperatura	Electrométrico con electrodo de vidrio (2550)
Oxígeno disuelto	Método de Winkler (4500 O. C)
DBO <sub>5</sub>	Método directo (5210 B. 5 Day BOD Test)
Nitritos	Colorimétrico (8507)
Nitrógeno amoniacal	Colorimétrico (8038)
Cianuros	Cianuro total después de destilación (4500 C y D)

### 5.4 GEOREFERENCIACIÓN

Para georeferenciar los sitios de muestreo se determinaron en cada punto:

1. Altura sobre el nivel del mar
2. Presión atmosférica
3. Ubicación geográfica

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 6.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

Tabla 12. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo

ZONA	GEOREFRENCIA	ALTURA (m.s.n.m)	PRESIÓN ATMOSFÉRICA (mm Hg)
Zona 1	N 02°58'59.1" W 76°32'04"	1378	682
Zona 2	N 02°53' 12.8" W 76°33'52.1"	1420	681
Zona 3	N 0.2°53'51.7" W 76°33'51.7"	1355	683

El caudal promedio de la quebrada es de 16.7 L/s asumiendo área triangular.

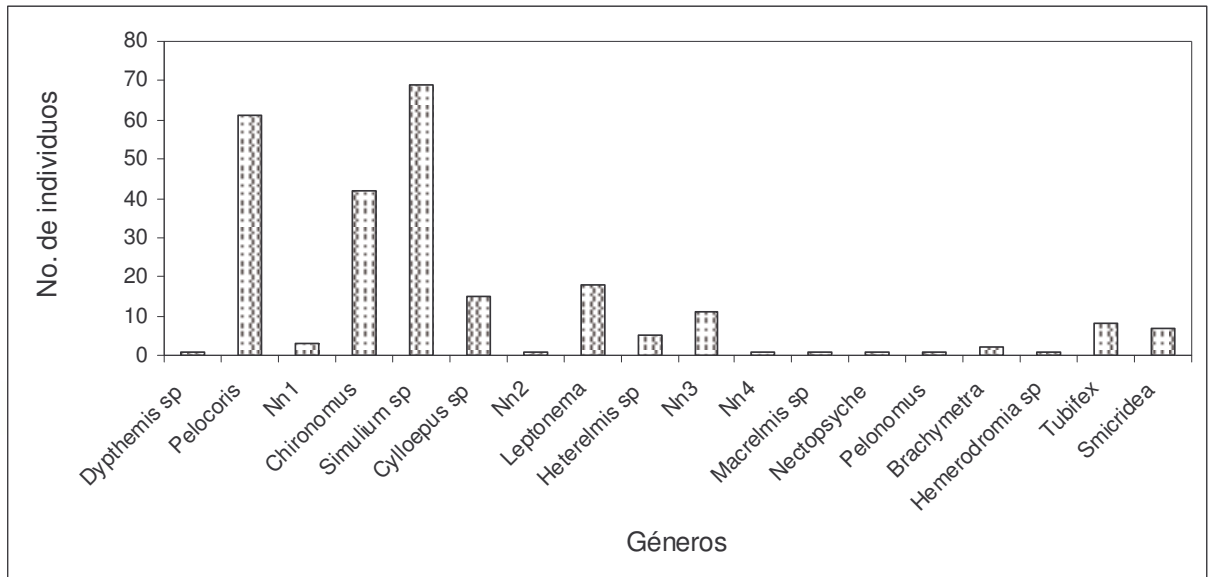
### 6.2 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS

#### 6.2.1 Zona 1

En la zona 1 se colectaron 248 individuos, pertenecientes a 2 clases, 12 familias, y 18 géneros, (anexo A). El más dominante es *Simullium sp* con el 27.8 %, indicador de aguas oxigenadas y oligotróficas, seguido del *Pelocoris* con un 24.6 %, indicador de aguas medianamente oxigenadas y oligomesotróficas. Además en la misma zona se capturaron *Tubifex*, indicadores de aguas poco oxigenadas y eutróficas, aunque con una proporción mínima de un 3.2 % (Figura 6), estos son apoyados por los resultados fisicoquímicos de Oxígeno Disuelto que son menores al porcentaje de saturación del 80 %, valor mínimo aceptable para aguas limpias [20].

Realizando la asignación de puntaje para la determinación del BMWP fue de 72, el que indica que el agua tiene una calidad aceptable, de característica medianamente contaminada, lo cual es apoyado por el índice de Shannon que fue de 2.04, valor descrito para aguas moderadamente contaminadas.

Figura 6. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados acuáticos de la Zona 1

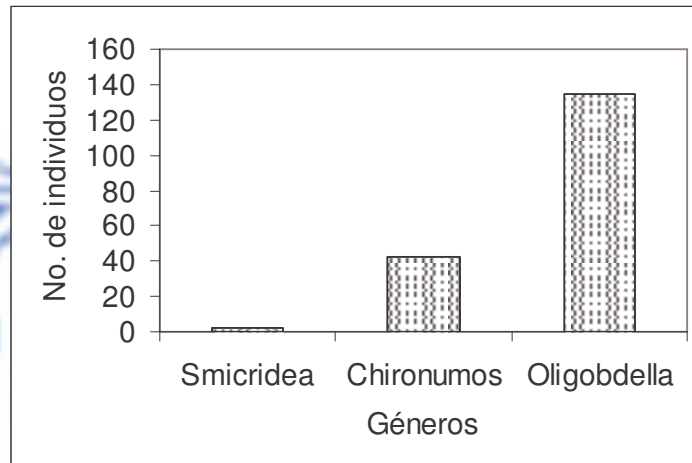


### 6.2.2 Zona 2

En la zona 2 se colectaron 179 individuos, pertenecientes a 2 clases, 3 familias, para un total de 3 géneros, como se muestra en el anexo A. El más dominante de ellos es el *Oligobdella* con el 75.4 %, indicador de aguas poco oxigenadas y eutroficadas, seguido del *Chironomus* con un 23.5 %, hay solo un género más que es *Smicridea* (Figura 7), indicador de aguas medianamente oxigenadas y oligomesitróficas pero con una densidad poblacional de tan sólo el 1.1 %. La falta de oxígeno es evidente no sólo por la fisicoquímica, sino también por la baja diversidad y el color rojizo de todos los *Chironomus* capturados.

En el BMWP se obtuvo un puntaje total de 10, el cual indica calidad muy crítica, aguas fuertemente contaminadas; el índice de Shannon tiene un valor mucho menor al encontrado en la zona 1, de 0.67; lo cual evidencia la pérdida de diversidad y por tanto la alta contaminación orgánica.

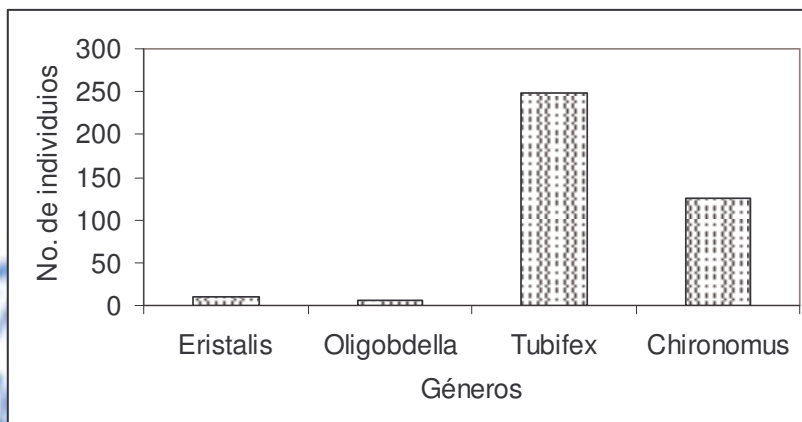
Figura 7. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados de la Zona 2



### 6.2.3 Zona 3

En la muestra 3 se colectaron 389 individuos, pertenecientes a 3 clases, 4 familias y 4 géneros (anexo A). El género dominante es *Tubifex* con el 63.8 %, indicador de aguas poco oxigenadas y eutróficas; seguido del *Chironomus* con un 32.4 %, (Figura 8). Aunque la fisicoquímica arroja un valor más alto de oxígeno disuelto la fauna béntica evidencia que este puede alcanzar rangos mucho más bajos. Cabe resaltar que todos los *Tubifex* eran rojos y que la densidad poblacional de los géneros ahí presentes era tal que no fue necesario introducir la red de pantalla para el muestreo, ya que los individuos estaban en la superficie, y solo fue necesaria su captura con la pinza.

Figura 8. Estructura de la comunidad de macroinvertebrados acuáticos de la Zona 3



#### 6.2.4 Índices

En el anexo A se muestran los resultados parciales de los índices y en las tablas siguientes los resultados finales:

Tabla 13. Índices Shannon, y BMWP

ZONA	SHANNON	BMWP
1	2,04	72
2	0,67	10
3	0,55	6

Tabla 14. Índices de similitud

ZONAS	JACCARD
1 y 2	0,11
1 y 3	0,10
2 y 3	0,40

Respecto al índice de diversidad de Shannon-Weaver puede concluirse que la mayor diversidad se encuentra en la zona 1; por encontrarse dentro del intervalo 1.0 – 3.0 en este punto las aguas son moderadamente contaminadas [20]. Los otros dos puntos presentan una diversidad similar, muy baja, que refleja la presencia de aguas muy contaminadas; ya que tienen valores menores de 1.0 [20].

Del índice BMWP puede concluirse que la zona 1 presenta aguas medianamente contaminadas y que las zonas 2 y 3 aguas fuertemente contaminadas, lo cual es reflejado también por el índice de Shannon; y apoyados por los resultados obtenidos en la fisicoquímica, aunque en la zona 3, se esperaba una fisicoquímica más baja, la fauna béntica nos muestra que este sitio presenta cantidades de oxígeno mucho más bajas, y que en el día de muestreo hayan sido mayores, se explica porque era un domingo, y por tanto los vertimientos no se presentaban desde el viernes, pero este tiempo no es suficiente para que los macroinvertebrados dependientes de altas cantidades de oxígeno volvieran a habitar dicho lugar.

El índice de similitud apoya los valores obtenidos en los índices anteriores, ya que muestran una alta similitud entre las zonas 2 y 3 que están catalogados como aguas muy contaminadas y bajo para las zonas 1 y 3, y 1 y 2, ya que la zona 1 presenta grados inferiores de contaminación.

### 6.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 15. Resultados de los parámetros fisicoquímicos

Zona	pH	T (°c) agua	T (°c) ambiente	OD (mg/L)	% saturación de O <sub>2</sub>	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
1	6,94	22,00	25	3,6	48	0,64	0,32	0,011
2	6,62	22,00	25	1,8	24	23,83	0,69	0,011
3	6,65	22,00	25	2,56	34	4,39	0,31	0,011

El hecho de haber tomado las muestras el día domingo interfiere en los resultados, puesto que la producción en las rallanderías es hasta el día viernes, por ello los parámetros fisicoquímicos no coinciden totalmente con la valoración que se le realizó a los macroinvertebrados acuáticos, puesto que éstos dan una idea sobre las condiciones en el momento y sitio de muestreo, mientras que los macroinvertebrados reflejan los cambios en períodos prolongados por su poca movilidad y sus largos ciclos de vida [20].



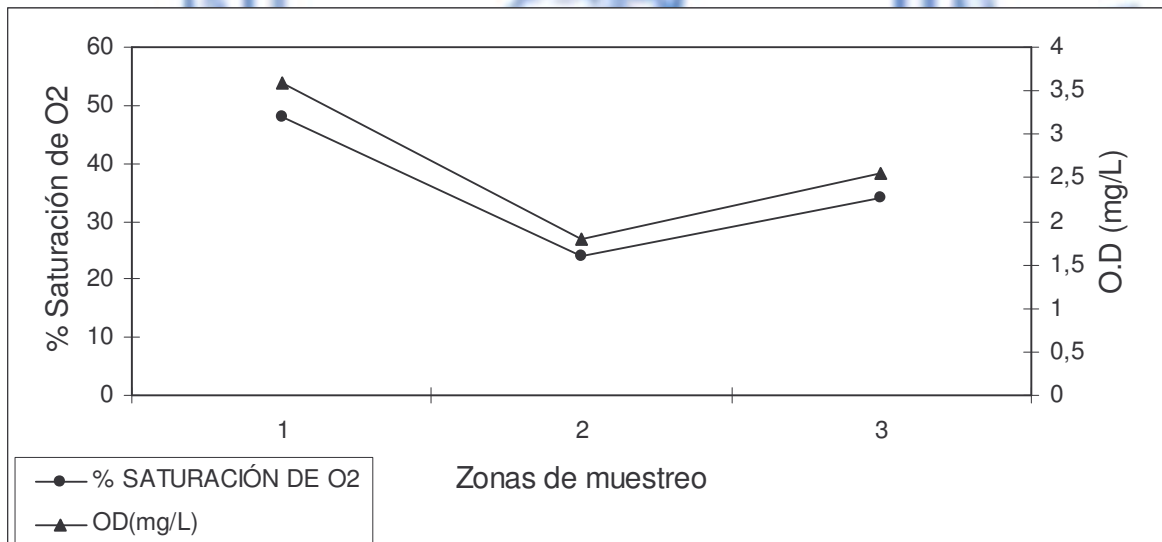
### 6.3.1 Aspecto térmico

La temperatura del agua en los tres puntos de muestreo fue de 22°C y la temperatura ambiente de 25°C, este comportamiento es adecuado.

### 6.3.2 Relación del oxígeno disuelto con el porcentaje de saturación

La Figura 9 evidencia la pérdida de oxígeno a lo largo de la trayectoria de la quebrada, esto debido a que a zona 1 recibe descargas de aguas residuales domésticas, a la segunda zona se le suman los vertimientos provenientes de las rallanderías, que consisten en efluentes de la cascarilla y compuestos orgánicos que aporten material particulado. En la zona 3 el porcentaje de saturación aumenta un poco debido a que la quebrada en su trayectoria alcanza a recuperarse debido a la incorporación de oxígeno por las caídas y remansos que se forman al tener contacto con grandes rocas ígneas y por su pendiente promedio de 35 %, sumado a que se presenta un trayecto de aproximadamente 1 Km en el que no hay vertimiento alguno; aunque este debería ser un poco menor del encontrado ya que los macroinvertebrados acuáticos de dicha zona así lo evidencian.

Figura 9. Oxígeno disuelto y Porcentaje de Saturación de oxígeno



### 6.3.4 pH

Era de esperarse que los valores de pH estuvieran fuera del rango de 4.5 – 8.5, rango en el que se desarrolla normalmente la biota acuática. Los pH encontrados están dentro del rango en el cual el pH se debe a la incidencia del gas carbónico (4.5-6.5). De este parámetro podemos inferir que no presenta mayores cambios debido al poder de dilución que la quebrada presenta.

### 6.3.4 DBO<sub>5</sub>

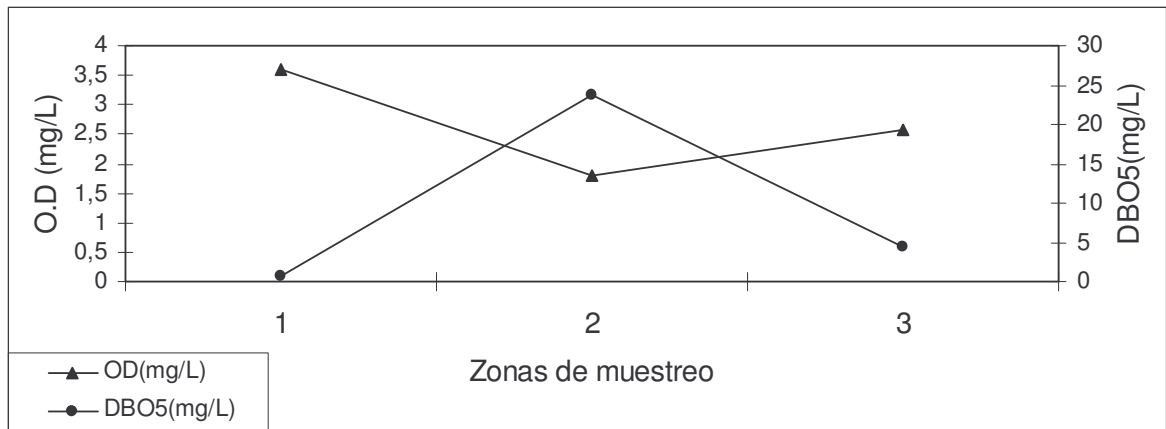
Es la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para procesos de degradación de la materia orgánica. Por esta razón podemos observar que la cantidad de DBO<sub>5</sub> aumenta drásticamente en la zona de muestreo 2, como muestra la Figura 10, ya que hasta este trayecto la quebrada tiene una gran cantidad de desechos orgánicos provenientes de las rallanderías, por los desechos de la cascarilla y los efluentes de los filtros que contienen una cierta cantidad de mancha, además de los aportes de las aguas residuales domésticas. Al aumentar la cantidad de materia orgánica aumenta el consumo de oxígeno por parte de la población microbiana, provocando condiciones anaerobias que pueden causar la muerte de la fauna acuática.

En cuanto a los resultados de la zona 3, era de esperarse que la DBO<sub>5</sub> fuera mayor que la encontrada en la zona 2, ya que según el análisis de macroinvertebrados el mayor puntaje que se encontró fue de 3 para el BMWP, indicando calidad de agua muy crítica, lo que nos indica que la concentración de oxígeno debería de ser muy baja, además en el trabajo de campo, el agua presentaba condiciones deplorables, con un color blancuzco, mal olor y presencia abundante de *Tubifex*, *Eristalis* y *Chironomus*, para los cuales no tuvimos que utilizar la red de pantalla sino un muestreo manual, por su gran abundancia y su localización superficial. Evidencia de la falta de oxígeno era que los *Tubifex* y *Chironomus* presentaban una coloración rojiza.

En cuanto a la zona 1 también era de esperarse que la DBO<sub>5</sub> fuera mayor a 0.64, debido a que las descargas de agua residual doméstica aportan gran cantidad de materia orgánica. La calidad de agua según el BMWP es aceptable lo cual no concuerda con el valor obtenido de DBO<sub>5</sub> porque este es demasiado bajo, debería ser menor de 5 mg/L pero mayor al obtenido. Además se capturaron *Chironomus* y *Tubifex* de coloración roja, indicando deficiencia de oxígeno.

De acuerdo al RAS 2000, en su título C, respecto a la calida de la fuente hídrica; la zona 1 se encuentra dentro del rango de fuente aceptable, la zona 2 y 3 fuente muy deficiente y deficiente respectivamente. Esto apoya los resultados biológicos que sugieren para las zonas 2 y 3 aguas fuertemente contaminadas y aceptables para la zona 1, según el índice BMWP.

Figura 10. DBO<sub>5</sub> y Oxígeno disuelto

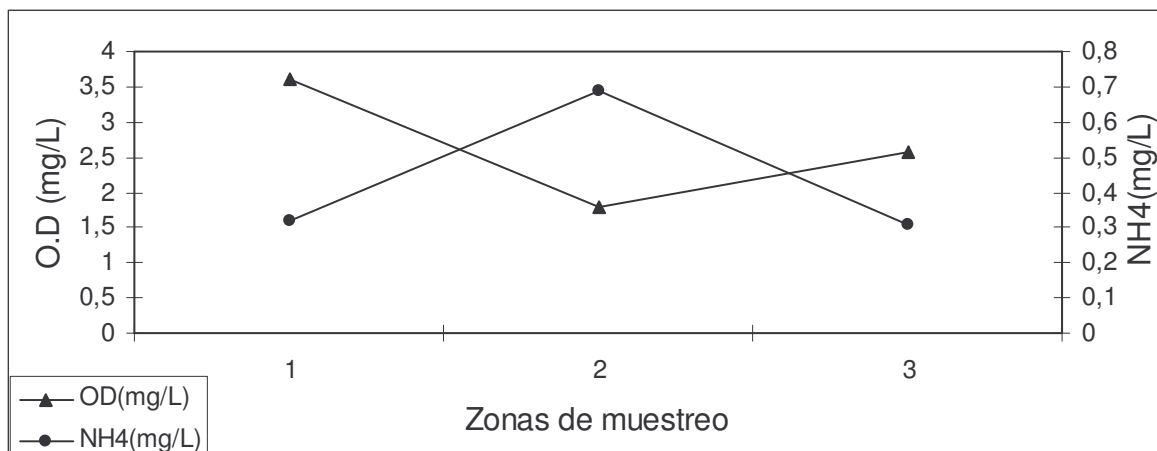


### 6.3.5 Nitrógeno amoniacal

El amoniaco se produce por la desaminación de compuestos que contienen nitrógeno orgánico y por la hidrólisis de la urea. En presencia de nitrógeno amoniacal se disminuye la concentración de oxígeno disuelto en el agua, como muestra la Figura 11, afectando la estabilidad biótica y causando la desaparición de algunas formas acuáticas. Valores mayores a 0.5 mg/L limitan el desarrollo y distribución de macroinvertebrados acuáticos (excepto *Tubifex* y *Chironomus*) [20]. Además indican una alteración drástica en la calidad del agua por alta degradación de residuos orgánicos.

Tomando como referencia este valor podemos inferir que en la zona 1 existe presencia de urea por las descargas domiciliarias, pero que está a una concentración que no interfiere en el desarrollo de los macroinvertebrados. A diferencia de la zona 2 que presenta un valor de aproximadamente 0.7 mg/L, por el cual la diversidad es baja, como podemos apreciar en la Tabla 27. El *Chironomus* se encontró en las tres zonas, puesto que este no se afecta con valores altos de nitrógeno amoniacal.

Figura 11. Nitrógeno amoniacal y Oxígeno disuelto



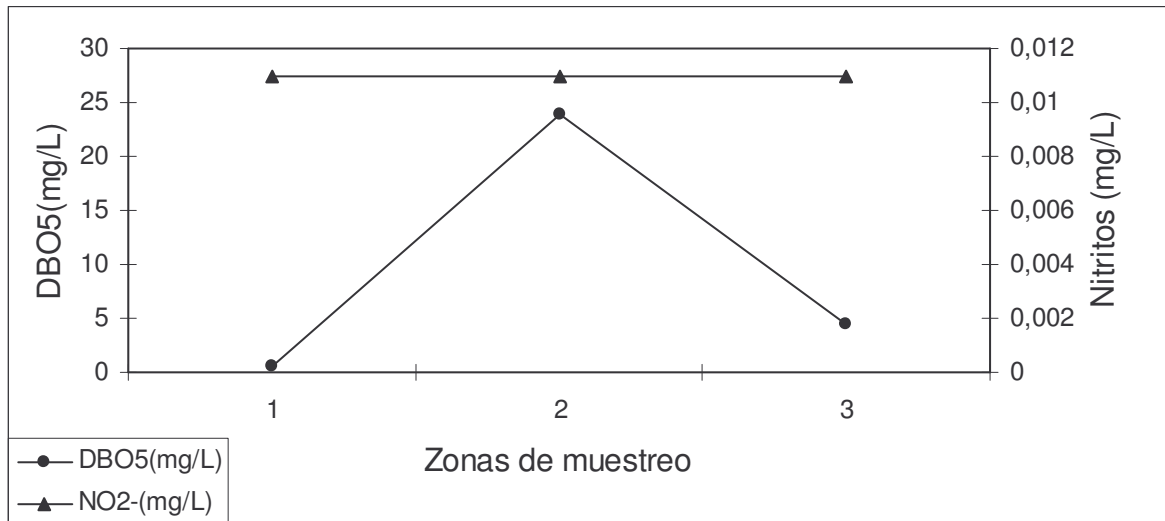
#### 6.3.4. Nitritos

La presencia de nitritos en el agua indica contaminación por materia orgánica. Si el aporte de nutrientes al agua es excesivo, como consecuencia de su fermentación se producen nitritos, los cuales ejercen efectos nocivos sobre la fauna acuática.

Si la concentración de nitritos es mayor a 0.005 mg/L, se limita el desarrollo y la distribución de macroinvertebrados acuáticos (excepto *Tubifex* y *Chironomus*) [20]. Tomando como referencia este valor podemos apreciar que si interfiere en el desarrollo y distribución, puesto que las tres zonas tienen valores de 0.011 mg/L, más del doble que el permitido, debido a que en las tres, hay aporte de materia orgánica ya sea por las rallanderías, por las descargas de aguas residuales domésticas o por otras actividades antrópicas. El que las tres zonas dieran el mismo resultado nos infiere que la degradación de materia a lo largo del trayecto no es muy buena, se tendría que realizar un estudio de la comunidad microbológica.

La zona 2 se evidencia esta situación ya que no sólo presenta un valor alto de nitritos, sino también uno muy alto de  $DBO_5$ , como lo muestra la Figura 12.

Figura 12. Comparación gráfica de los Nitritos y la DBO.



### 6.3.5. Cianuro

Tabla 16. Valores de cianuro encontrados en la rallandería "Santa Bárbara"

PUNTO DE MUESTREO	CIANURO (mg/L)	pH
Vertimiento a la quebrada	0.469	7.99
Entrada al filtro anaerobio	4.055	8.07
Salida del filtro anaerobio	1.635	7.98
Efluente de Cascarilla	0.785	7.94

En la Tabla 16 se muestran los valores de cianuro, con su respectivo pH, estas concentraciones se determinaron por el método de cianuro total después de destilación (anexo B) en el laboratorio de la Universidad del Cauca con una desviación estándar de 0.07mg/L.

Con estos valores se puede apreciar que en la entrada del filtro la concentración de cianuro es mayor debido a que el tiempo de reacción bioquímico de las aguas es prolongado, tomando en cuenta que en la rallandería no se trabaja el fin de semana y que además el muestreo se realizó el día lunes cuando solo habían pasado 15 minutos de haber iniciado la producción. Era de esperarse que con un tiempo de retención de mas de dos días la concentración antes del filtro fuera mayor ya que no recibe un tratamiento adecuado, sumado a esto se observó que hay arrastre de mancha hacia el filtro, aportando carga orgánica a la entrada de este, por ello se explica el aumento en el pH.

El filtro presenta problemas en su funcionamiento, entre otros por la obstrucción debida a la acumulación de mancha, esto genera una mínima remoción de carga contaminante y por tanto un efluente de mala calidad [21].

Los valores obtenidos en el vertimiento fueron los más bajos, esta muestra se tomó del agua proveniente del lavado de la cascarilla y por eso fue menor debido a la dilución; pero si se hubiese tomado una muestra proveniente del filtro el valor sería de aproximadamente 1.635 mg/L, que fue el obtenido a la salida del mismo; por tal motivo podemos inferir que las descargas de todas las rallanderías hacen un aporte significativo de cianuro y que según nuestra legislación ambiental [17], donde se especifica que el límite permisible de cianuro es de 0.05 mg/L para la preservación de la flora y la fauna acuática lo que indica que se está alternado el desarrollo normal de la biota acuática y que además se está sobrepasando el límite admisible destinado para el consumo humano y doméstico de 0.2 mg/L [18].

#### **6.4 ANÁLISIS RESPECTO A LOS ANTECEDENTES**

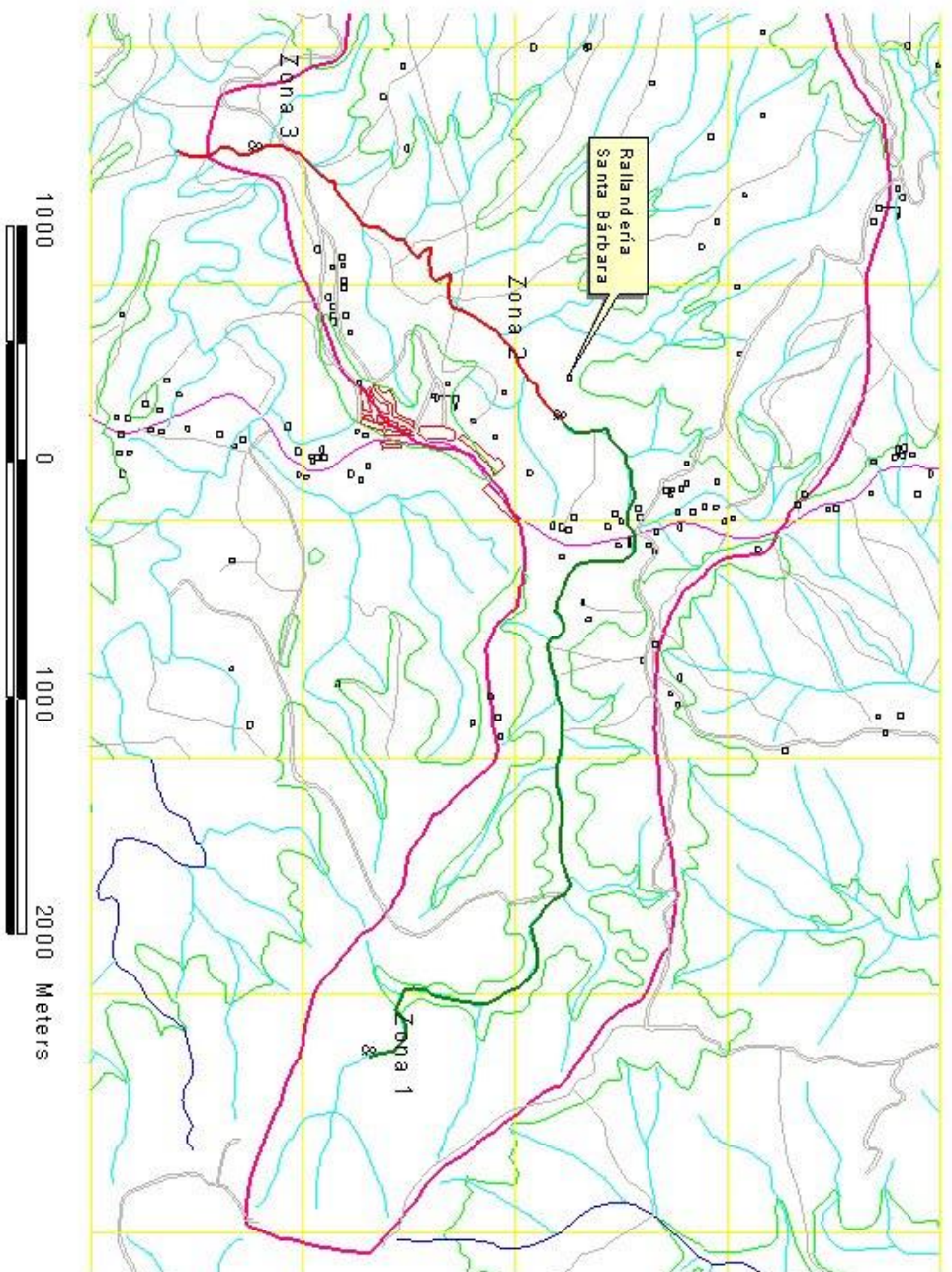
Respecto al trabajo realizado por H. Zamora y H. Sarria en 1999 en un trayecto de la quebrada la Tiembla, posterior a la ubicación geográfica de la rallandería “Santa Bárbara”, puede observarse que aunque en aquel entonces solo existían nueve rallanderías y hoy su número se ha incrementado en siete, la diversidad calculada según Shannon es bastante baja para ambos casos, incluso el trabajo de 1999 reporta valores mucho más bajos, lo cual es explicable porque el tramo seleccionado tenía unos efluentes grandes, ya que este fue el parámetro que ellos utilizaron para seleccionar los sitios de muestreo. Respecto a los valores de BMWP, Zamora reporta valores mayores que califican a dichas aguas como críticas, mientras que en este trabajo son muy críticas, lo cual era de esperarse ya que este trabajo incluyó el sitio previo a la desembocadura en donde la quebrada ha recibido todos los vertimientos presentados a lo largo de ella.

Respecto al trabajo realizado en la quebrada Abejonales de la vereda Mandivá por Pérez y Solarte [22], cuyos puntos de muestreo fueron antes de los vertimientos de las tres rallanderías existentes y después de los mismos, puede notarse claramente que los índices de diversidad de Shannon son muy similares a los aquí obtenidos después de los vertimientos, a pesar de que el número de rallanderías es mucho menor; mientras que se marca una notable diferencia en la puntuación del BMWP que es mayor para la quebrada Abejonales, lo cual era de esperarse porque la contaminación por materia orgánica es proporcional a los vertimientos, entonces al ser menos, la contaminación por dicha causa también lo es. En consecuencia las aguas de Mandivá están medianamente contaminadas mientras que las de la quebrada La Tiembla están fuertemente contaminadas. Al comparar los puntos anteriores a las descargas de rallanderías la diferencia respecto a

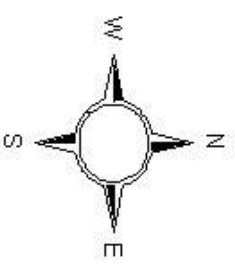
calidad biológica es muy grande, lo cual es explicable porque la quebrada Abejonales no presenta vertimientos de aguas residuales domésticas.



Figura 13. Mapa de Calidad de agua de la quebrada "La Tiembla"



- ⊗ Zonas de muestreo.shp
- ▬ Muy Crítica.shp
- ▬ Muy Crítica.shp
- ▬ Muy Crítica.shp
- ▬ Aceptable.shp
- ▬ Microcuencia La Tiembla.dxf
- ▬ Mondomo
- ▬ Cuadrícula
- ▬ Curvas de nivel
- ▬ Ríos
- ▬ Ríos
- ▬ Panamericana
- ▬ Rayanderías
- ▬ Vías rurales
- ▬ Divisoria de aguas





## 7. CONCLUSIONES

La zona 1 presenta aguas medianamente contaminadas, a pesar de que aún no recibe vertimientos provenientes de las rallanderías; esto debido a los efluentes de aguas residuales domésticas. Las zonas correspondientes a la rallandería en estudio y al cercano a la desembocadura presentan aguas fuertemente contaminadas, esto debido a la actividad antrópica que genera fuertes vertimientos de materia orgánica.

Los vertimientos de aguas residuales provenientes del proceso de extracción de almidón agrio de yuca alteran notoriamente la diversidad en las comunidades de macroinvertebrados acuáticos presentes en las fuentes hídricas, a medida que aumentan los vertimientos la contaminación por materia orgánica es mucho mayor, impidiendo la autodepuración de las mismas y provocando disminuciones drásticas en su calidad.

La pérdida de diversidad se hace evidente en las zonas 2 y 3, por las altas densidades poblaciones de sus géneros y la dominancia de los mismos.

Los parámetros fisicoquímicos, en especial los valores de  $DBO_5$  evidencia la crítica situación de calidad que presenta la Quebrada "La Tiembra", ya que el RAS 2000 cataloga dichos valores como los característicos de fuentes hídricas deficientes.

Es importante resaltar que los vertimientos de las rallanderías no solo aportan carga orgánica sino que también aportan niveles importantes de cianuro, que al ser superiores a 0.05 mg/L afectan la distribución y supervivencia de la fauna y flora acuática. Estos valores pueden ser superados ya que los continuos vertimientos incrementan la concentración, además de otros factores como la utilización de yuca amarga en los procesos.



## 8. RECOMENDACIONES

Estudios posteriores pueden ampliar el muestreo de macroinvertebrados acuáticos en épocas secas y de lluvia, para verificar el impacto que se produce cuando el poder de dilución del agua es menor, al igual que un mayor número de parámetros fisicoquímicos como: DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, sedimentables, conductividad, dióxido de carbono, dureza total, alcalinidad, sulfatos, fosfatos, ortofosfatos, detergentes, turbiedad y color.

Para cuantificar el impacto producido por los vertimientos de las rallanderías sobre la fauna acuática pueden realizarse pruebas de toxicidad aguda con semillas de lechuga o *Daphnia Magna* [9].

Para mitigar los impactos producidos por las rallanderías es necesaria la adecuación de los sistemas de tratamientos de las aguas residuales, esto puede llevarse a cabo con la aplicación de las recomendaciones que se hicieron en los trabajos de grado desarrollados bajo el convenio CRC – Unicauca [21].



## CONCLUSIONES GENERALES

El método colorimétrico de picrato, es válido en la determinación de cianuros en aguas residuales provenientes del proceso de extracción de almidón agrio de yuca, es lineal, sensible y repetitivo. Además su aplicación puede llevarse a cabo en laboratorio o en campo. Su mayor beneficio es que no requiere personal calificado para su ejecución, puede ser adquirido de manera gratuita y es confiable.

Las rallanderías pueden utilizar el método colorimétrico de Picrato para controlar sus vertimientos a nivel de cianuro, sin generar altos costos, ya que este Kit se distribuye a países subdesarrollados de forma gratuita. En el caso de estudio dichas concentraciones son mayores a las permisibles por la legislación vigente, por tanto afectan la biota y sus posibilidades de uso.

La Quebrada “La Tiembla” está altamente contaminada, debido a los vertimientos realizados por las rallanderías y por las aguas residuales domésticas, lo cual ha generado una considerable pérdida de la diversidad en la fauna béntica.

Aunque no todos los parámetros fisicoquímicos tuvieron total concordancia con los resultados aportados por los índices biológicos, estos son igualmente preocupantes.

Teniendo en cuenta los anteriores estudios realizados a estas aguas puede concluirse que éstas alteran la biodiversidad y cuando son tales que no permiten su autodepuración la calidad del agua llega a ser muy crítica.



## RECOMENDACIONES GENERALES

Es necesaria la aplicación de métodos como el colorimétrico de Picrato para que cada rallandería evalúe las eficiencias de sus tratamientos y así poder realizar las adecuaciones necesarias.

Deben evaluarse las eficiencias de los filtros, dada la buena disposición que tienen los ralladeros de mejorar sus condiciones para evitar la contaminación de sus quebradas.

Aplicar los resultados de este trabajo de grado y los realizados mediante el convenio Unicauca – CRC para realizar las adecuaciones necesarias, que ayuden a mitigar los efectos contaminantes que hoy se están generando.

Los procesos ambientales no solo deben estar encaminados a los vertimientos, sino también a la producción más limpia y a procesos encaminados a un buen desempeño de la salud ocupacional al interior de las rallanderías.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Agency for toxic substances and disease registry. Resumen de salud pública Cianuro. (septiembre 2004).
2. American Water Works Association (1998). Standard Methods for the examination of water and wastewater. American water works association.
3. BRADBURY, Howard. Comunicación por correo electrónico. Diciembre 2004.
4. BRADBURY, Howard. División de Botánica y Zoología, Universidad Nacional Australia. Howard.Bradbury@anu.edu.au.
5. BRADBURY, Howard (1999). Picrate paper lates determination of total cyanogens in cassava roots and all forms of cyanogens in cassava products using. Division of botany and zoology. Australian National University. Canberra ACT 0200, Australia.
6. BRADBURY, Howard (1999) Determination of all forms of cyanogens in Cassava roots and Cassava products using picrate paper kits. J. Sci. Food Agric., 79, 593-601.
7. BRADBURY, Howard (1999) Preparation of linamarasa solution from cassava latex for use in the Cassava cyanide kit. Food Chem., 67, 305-309.
8. BADUI Salvador (1996). Química de los alimentos. Ed. Alabama mexicana.
9. DIAZ, María Consuelo. Pruebas de toxicidad acuática: Fundamentos y métodos. Primera edición. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2004.
10. DOMINIQUE Dufour, ALARCON Freddy (Diciembre 1998). Almidón agrio de yuca en Colombia. CIAT, CIRAD.
11. FERNANDEZ, H.R, Domínguez, E (2001). Guía para la determinación de los artrópodos bentónicos Suramericanos. U.N.T. Tucumán (Argentina).
12. HAQUEL, Rezaul., Bradbury, H. (1999). Analytical, Nutricional and clinical methods section.

13. IDEAM (1999). Protocolo Estandarización de métodos analíticos.
14. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio tesis y otros trabajos de grado. Bogotá.
15. MAROTO, Alicia. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. España. Universidad de Rovira. 2002.
16. MILLER James, MILLER Jane. Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid. Prentice Hall. 2002.
17. MINISTERIO DE AGRICULTURA. Decreto 1594. Bogotá: 1984.
18. MINISTERIO DE SALUD. Decreto 475. Bogotá: 1998.
19. MORENO, Claudia (2001). Métodos para medir la biodiversidad. Cyted. Zaragoza (España).
20. PALACIO BAENA, Jaime Alberto. Los Macroinvertebrados bénticos y la contaminación acuática. Medellín: Universidad de Antioquia. 1990.
21. PAZ, Camilo. PIAMBA Hair. Popayán, 2005. Evaluación de parámetros de operación para la generación de biogás en un filtro anaerobio, proceso de almidón agrio de yuca. Trabajo de grado (Ingeniería Ambiental). Universidad del Cauca. Facultad de Ingeniería Civil.
22. PEREZ Nancy, SOLARTE Ana Isabel. Popayán, 2002. Evaluación de la contaminación de la quebrada Abejones generada por los vertimientos de las microempresas del almidón de yuca en la vereda Mandivá del municipio de Santander de Quilichao. Trabajo de grado (Biología). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la educación. Departamento de Biología.
23. República de Argentina. Subsecretaria de recursos hídricos de la nación. (2003), Desarrollo de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondiente a Cianuro.
24. Roldán, Gabriel (1998). Guía para el estudio de los macroinvertebrados acuáticos del departamento de Antioquia. Presencia Ltda. Santafé de Bogotá.

25. ROLDÁN PÉREZ, Gabriel Alfonso. Bioindicación de la calidad del agua en Colombia. Primera edición. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia, 2003.
26. SMITH, Robert. Ecología. Cuarta edición. Madrid: Addison Wesley, 2001.
27. VALLEJO ROSERO, María del Carmen (1997). Toxicología Ambiental. Fondo nacional universitario. Santafé de Bogotá.
28. WAYNE, Daniel. Bioestadística. Base para el análisis de las ciencias de la salud.
29. www.monografías.com., Descripción de un protocolo estandarizado de toxicidad aguda para cladóceros.
30. ZAMORA, Hildier. Adaptación del índice BMWP para la evaluación biológica de la calidad de las aguas epicontinentales en Colombia. En: Unicauca Ciencia. Volumen 4. 2000; páginas 47-57.
31. ZAMORA, H. SARRIA, H. Calidad biológica de dos ecosistemas lóticos afectada por aguas residuales de rallanderías de yuca, mediante la utilización de sus macroinvertebrados acuáticos como bioindicadores, comparando además la aplicación de los índices de Shannon-Weaver y BMWP. En: Unicauca Ciencia. Volumen 6. 2001; páginas 21-41.
32. ZANINOVIC, Valdimir. Emergencias en salud pública. Colombia médica. Vol. 33 #3/02; Vol. 34 # 2/03.





ANEXOS



## ANEXO A. TABLAS

### PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA

Tabla 17. Concentraciones de las muestras de agua residual de la Rallandería “Santa Bárbara” mediante los métodos Colorimétrico de Picrato y Cianuro total después de destilación.

<b>Muestra</b>	<b>Destilación [mg CN-/L]</b>	<b>Picrato [mg CN-/L]</b>
Quebrada 1	0,3488	0,3168
Quebrada 2	0,5886	0,7128
Entrada filtro 1	4,0766	4,4352
Entada filtro 2	4,033	4,158
Salida filtro 1	1,6132	0
Salida filtro 2	1,6568	0
Cascarilla	0,7848	2,0592

Tabla 18. Contraste t para datos emparejados

<b>Muestras</b>	<b>Destilación</b>	<b>Picrato</b>	<b>Diferencia</b>
Quebrada 1	0,3488	0,3168	0,0320
Quebrada 2	0,5886	0,7128	-0,1242
Entrada filtro 1	4,0766	4,4352	-0,3586
Entada filtro 2	4,033	4,158	-0,1250
Salida filtro 1	1,6132	0	1,6132
Salida filtro 2	1,6568	0	1,6568
Cascarilla	0,7848	2,0592	-1,2744
Promedio			0,2028
Desviación estándar			1,0680
<b>t</b>		0,5024	
<b>t<sub>6</sub> (P=0.05)</b>		2,4500	
<b>Conclusión</b>		APLICA	

Tabla 19. Estadística de la recta de mínimos cuadrados entre los métodos Cianuro total después de destilación y Colorimétrico de Picrato

<b>Dato estadístico</b>	<b>Valor</b>
Coeficiente de correlación momento producto	0,6936
t	2,1531
$t_5 (P=0,10)$	2,02
<b>CONCLUSION</b>	<b>SIGNIFICATIVO</b>
Pendiente de la recta de mínimos cuadrados	1,0229
Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados	-0,2456
Error aleatorio en dirección Y ( $Sy/x$ )	1,169312684
Desviación de la pendiente ( $Sb$ )	0,304023064
Desviación de a ( $Sa$ )	1,50552675

Tabla 20. Límite de confianza de la recta de mínimos cuadrados entre los métodos Cianuro total después de destilación y Colorimétrico de Picrato

<b>Dato estadístico</b>	<b>Valor</b>
Pendiente de la recta de mínimos cuadrados $b \pm$	0,6546
Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados $a \pm$	3,2415

Tabla 21. Estadística de la recta de mínimos cuadrados entre Absorbancia y concentración total de cianuro

<b>Dato estadístico</b>	<b>Valor</b>
Coeficiente de correlación momento producto	1,0000
Pendiente de la recta de mínimos cuadrados	0,025
Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados	-1,3878E-17
Error aleatorio en dirección Y ( $Sy/x$ )	1,37E-04
Desviación de la pendiente ( $Sb$ )	2,91E-05
Desviación de a ( $Sa$ )	1,28E-04

Tabla 22. Concentración y su error aleatorio en la recta de mínimos cuadrados entre Absorbancia y concentración total de cianuro

Absorbancia	Error global en la concentración (Sx <sub>o</sub> )
0,008	5,82E-03
0,018	5,81E-03
0,112	5,83E-03
0,105	5,83E-03
0	5,82E-03
0	5,82E-03
0,052	5,81E-03

Tabla 23. Repetitividad de la muestra de Entrada al filtro (2) a pH 8 y temperatura ambiente

REPETICIÓN	ABSORBANCIA	mg CN-/L
1	0,088	3,4848
2	0,088	3,4848
3	0,08	3,168
4	0,088	3,4848
5	0,094	3,7224
6	0,083	3,2868
7	0,087	3,4452
<b>Varianza</b>	0,0305	

Tabla 24. Tabla de valores de robustez para el diseño de bloques completos aleatorizados

pH \ T	20,1	26,7	35	Total	Media
4,5	0,2772	0,3564	0,8316	1,4652	0,4884
6,5	0,396	0,3828	0,1484	0,9272	0,3091
8,5	0,1188	0,3564	0,9108	1,386	0,4620
12	0	0,198	0,4356	0,6336	0,2112
<b>Total</b>	0,792	1,2936	2,3264	4,412	
Media	0,1980	0,3234	0,5816		0,3677

Tabla 25. Tabla ANOVA para robustez

<b>Fuente</b>	<b>SC</b>	<b>gl</b>	<b>CM</b>	<b>R.V</b>	<b>F</b>
Temperatura	0,076513787	2	0,0383	0,342401808	5,14
pH	0,0514	3	0,0171	0,153317932	4,76
Residual	0,6704	6	0,1117		
Total	0,798290827	11			



PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTOS DE MONDOMO (CAUCA)

Tabla 26. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en la zona 1

CLASE	ORDEN	FAMILIA	SUB FAMILIA	GÉNERO	TOTAL	SHANNON
Insecta	Odonata	Libellulidae		<i>Dythemis sp</i>	1	2,22E-02
Insecta	Hemiptera	Naucoridae		<i>Pelocoris</i>	61	3,45E-01
Insecta	Lepidoptera	Pyralidae		<i>Nn1</i>	3	5,34E-02
Insecta	Diptera	Chironomidae	Tanypodinae	<i>Chironomus</i>	42	3,01E-01
Insecta	Diptera	Simuliidae		<i>Simulium sp</i>	69	3,56E-01
Insecta	Coleoptera	Elmidae		<i>Cylloepus sp</i>	15	1,70E-01
Oligochaeta				<i>Nn2</i>	1	2,22E-02
Insecta	Trichoptera	Hydropsichidae		<i>Leptonema</i>	18	1,90E-01
Insecta	Coleoptera	Elmidae		<i>Heterelmis sp</i>	5	7,87E-02
Insecta	Diptera	Simuliidae		<i>Nn3</i>	11	1,38E-01
Oligochaeta				<i>Nn4</i>	1	2,22E-02
Insecta	Coleoptera	Elmidae		<i>Macrelmis sp</i>	1	2,22E-02
Insecta	Trichoptera	Leptoceridae		<i>Nectopsyche</i>	1	2,22E-02
Insecta	Coleoptera	Dryopidae		<i>Pelonomus</i>	1	2,22E-02
Insecta	Hemiptera	Gerridae		<i>Brachymetra</i>	2	3,89E-02
Insecta	Diptera	Empididae		<i>Hemerodromia sp</i>	1	2,22E-02
Oligochaeta	Haplotaaxida	Tubificidae		<i>Tubifex</i>	8	1,11E-01
Insecta	Trichoptera	Hydropsichidae		<i>Smicridea</i>	7	1,01E-01
Total			1827		248	2,04

Tabla 27. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en de la zona 2

<b>CLASE</b>	<b>ORDEN</b>	<b>FAMILIA</b>	<b>SUBFAMILIA</b>	<b>GÉNERO</b>	<b>NÚMERO</b>	<b>Shannon</b>
Insecta	Trichoptera	Hydropsychidae		<i>Smicridea</i>	2	3,89E-02
Insecta	Diptera	Chironomidae	Tanypodinae	<i>Chironomus</i>	42	3,01E-01
Hirudinea	Glossiphoniiformes	Glossiphoniidae		<i>Oligobdella</i>	135	3,31E-01
Total					179	<b>0,67</b>

Tabla 28. Clasificación y conteo de los macroinvertebrados acuáticos recolectados en la zona 3

<b>CLASE</b>	<b>ORDEN</b>	<b>FAMILIA</b>	<b>SUBFAMILIA</b>	<b>GÉNERO</b>	<b>NÚMERO</b>	<b>SHANNON</b>
Insecta	Diptera	Syrphidae		<i>Eristalis</i>	10	1,29E-01
Hirudinea	Glossiphoniiformes	Glossiphoniidae		<i>Oligobdella</i>	5	7,87E-02
Oligochaeta	Haplotaaxidae	Tubificidae		<i>Tubifex</i>	248	0,00E+00
Insecta	Diptera	Chironomidae	Tanypodinae	<i>Chironomus</i>	126	3,44E-01
Total					389	<b>0,55</b>

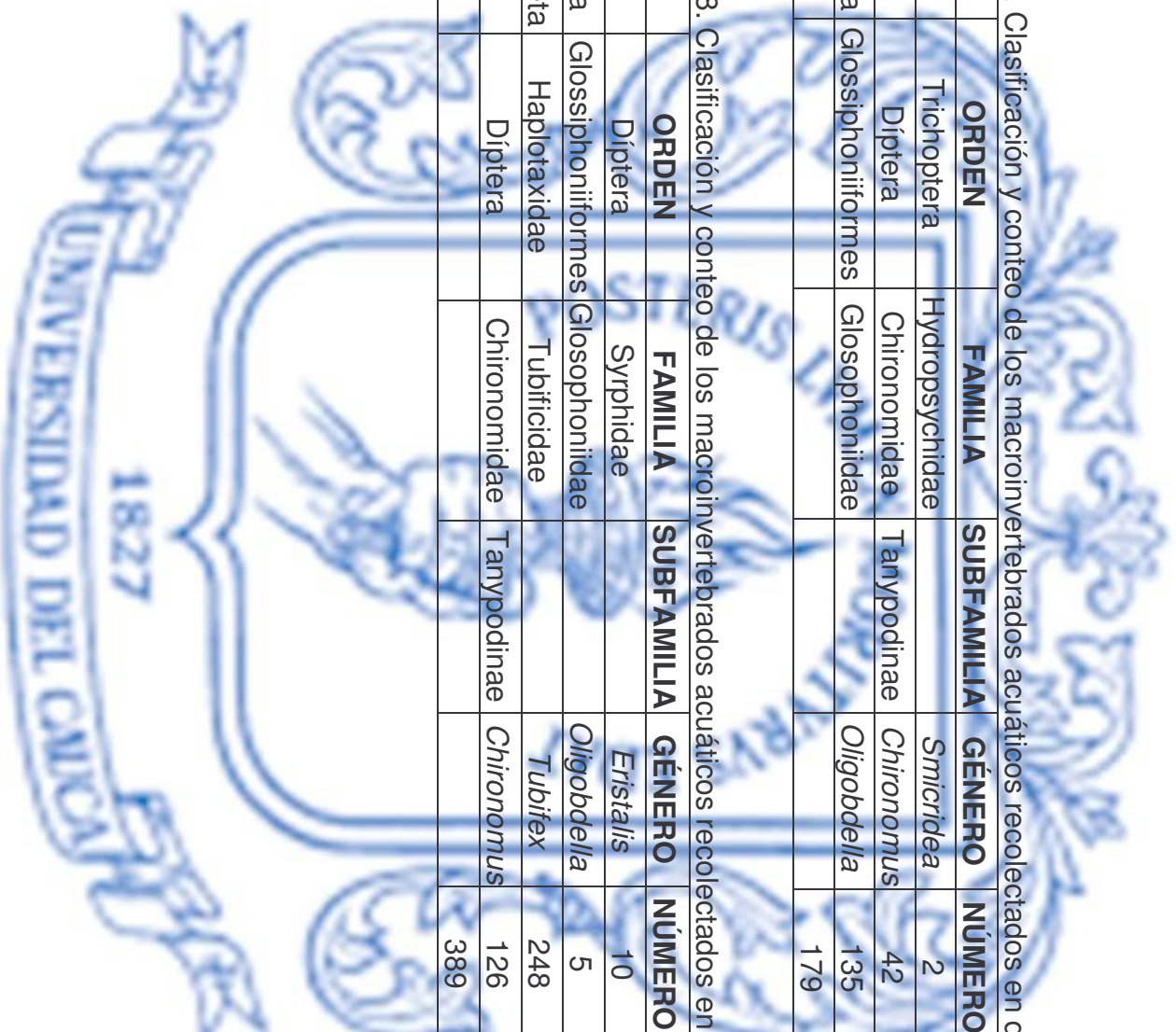


Tabla 29. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 1

<b>FAMILIA</b>	<b>PUNTAJE</b>
Libellulidae	6
Naucoridae	8
Pyralidae	6
Chironomidae	2
Simuliidae	9
Elmidae	7
Hydropsichidae	6
Leptoceridae	6
Dryopidae	7
Gerridae	7
Empididae	7
Tubificidae	1
<b>Total</b>	<b>72</b>

Tabla 30. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 2

<b>FAMILIA</b>	<b>PUNTAJE</b>
Hydropsychidae	6
Chironomidae	2
Glosophoniidae	2
<b>TOTAL</b>	<b>10</b>

Tabla 31. Puntuación para la determinación de BMWP en la zona 3

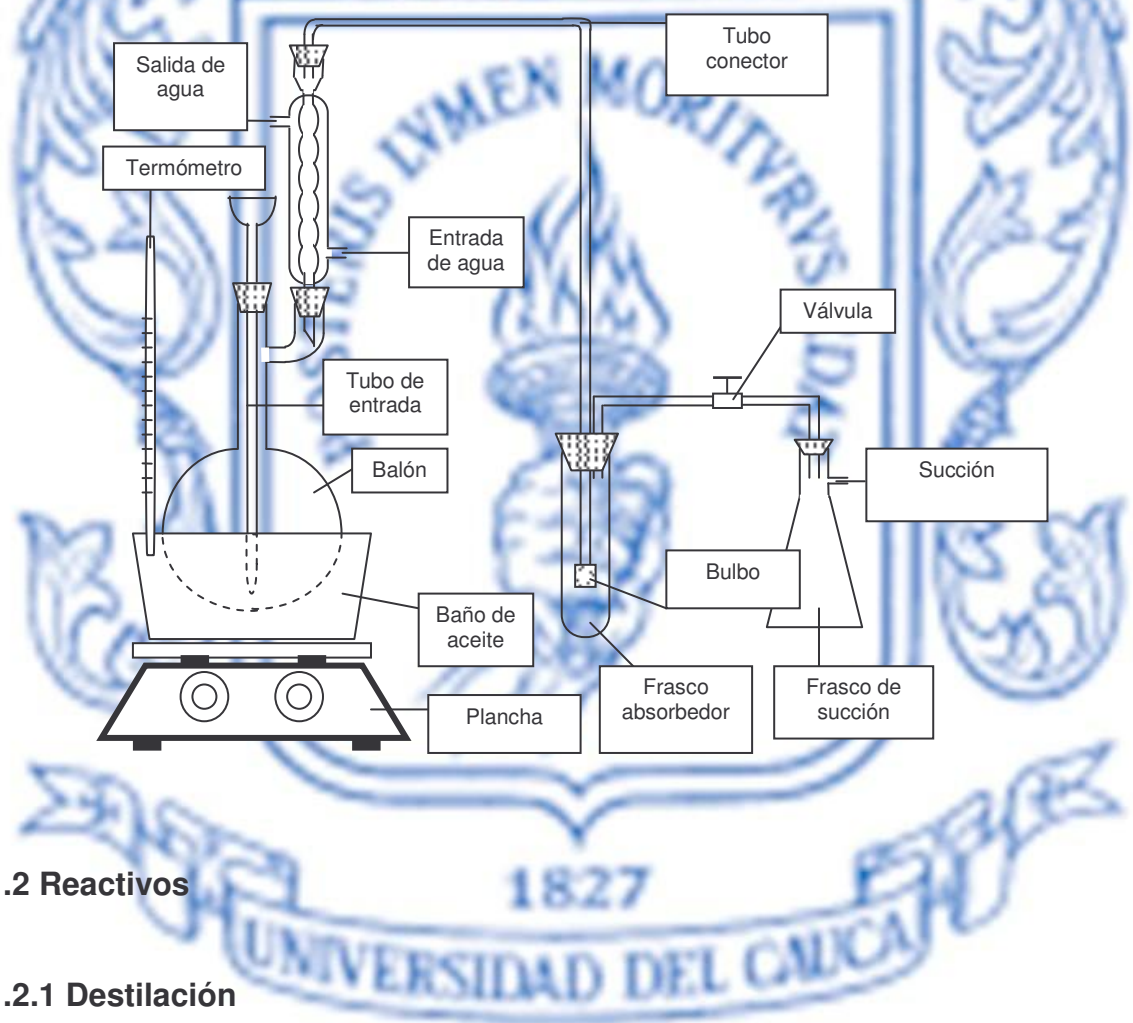
<b>FAMILIA</b>	<b>PUNTAJE</b>
Syrphidae	1
Glosophoniidae	2
Tubificidae	1
Chironomidae	2
<b>TOTAL</b>	<b>6</b>

## ANEXO B. PROTOCOLOS

### 1. CIANURO TOTAL DESPUÉS DE DESTILACIÓN

#### 1.1 Equipo

Figura 14. Montaje para la determinación de cianuro total después de destilación



- Solución de NaOH: 40g de NaOH en un litro de agua destilada
- Solución de MgCl<sub>2</sub>: 176 g de MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en 500 mL de agua destilada.
- Preparar una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1



### 1.2.2 Titulación

- a. Indicador: 50 mg de p-dimetilaminobenzalrodanina en 250 mL de acetona.
- b. Titulante: 3.27 g de  $\text{AgNO}_3$  en un litro de agua destilada.

### 1.3 Procedimiento

- a. Una vez listo el montaje en la campana, se alimenta el condensador con agua potable y el correspondiente desagüe.
- b. Adicionar al balón 500 mL de muestra que no contenga más de 10 mg/L de  $\text{CN}^-$ . si se supone que la muestra supera dicho valor es necesario realizar una dilución, que sería tenida en cuenta para el resultado final.
- c. Adicionar al frasco absorbedor 10 mL de solución de NaOH, con aproximadamente 25 mL de agua destilada; cantidad necesaria para que el bulbo del tubo de dispersión del gas se encuentre sumergido.
- d. Adicionar al balón 50 mg de  $\text{PbCO}_3$ , a través del tubo de entrada.
- e. Ajustar la succión a dos burbujas por segundo en el balón.
- f. El nivel del líquido en bulbo no debe superar los 10 mm.
- g. Adicionar al balón 2 g de ácido sulfámico, a través del tubo de entrada.
- h. Adicionar al balón 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y lavar con agua destilada; después de formada la primer burbuja en el balón se esperan tres minutos antes de adicionar el siguiente reactivo.
- i. Adicionar al balón 20 mL de  $\text{MgCl}_2$ , a través del tubo de entrada y bájelo con un chorro de agua.
- j. Caliente el balón en un baño de aceite, utilizando la plancha en su máxima potencia; teniendo en cuenta que el nivel de la muestra este totalmente sumergido en éste, controle la temperatura continuamente con un termómetro. El aceite se calienta previamente para que la destilación sea rápida.
- k. Controle el goteo; este debe estar entre 40-50 gotas/min, si este es superado, baje la temperatura, ya que si ésta se mantiene alta la ebullición es tal que produce reflujo; situación no deseada. Si la temperatura es baja y la plancha esta en su máxima potencia, ayude al calentamiento mediante mechero. Se sugiere tomar el goteo y la temperatura cada 5 minutos.
- l. Una vez comenzado el goteo se deja la muestra sometida al calor por 75 minutos, después de este tiempo se retira el baño de aceite y se continúa el flujo de aire por 15 minutos más.
- m. Transfiera la muestra obtenida en el frasco absorbedor a un beaker, enjuague este frasco, el bulbo y el tubo de conexión con el fin de evitar pérdidas de cianuro. Mida este volumen en una probeta.

- n. Para el blanco de la titulación tome 10 mL de solución de NaOH y agregue la cantidad de agua destilada necesaria para completar el mismo volumen que tiene la muestra del literal anterior
- o. Llene una bureta de 10 mL con  $\text{AgNO}_3$ .
- p. Adicione al blanco y a la muestra 0.5 mL de p-dimetilaminobenzalrodanina, este indicador tornará la muestra amarillo canario.
- q. Titule el blanco hasta obtener un viraje de amarillo canario a salmón.
- r. Titule la muestra hasta obtener el color del blanco.

#### 1.4 Cálculos

$$CN^- \text{ mg/L} = \frac{(A - B) * 1000}{500}$$

A: Volumen de titulante gastado por la muestra.

B: Volumen de titulante gastado por el blanco.

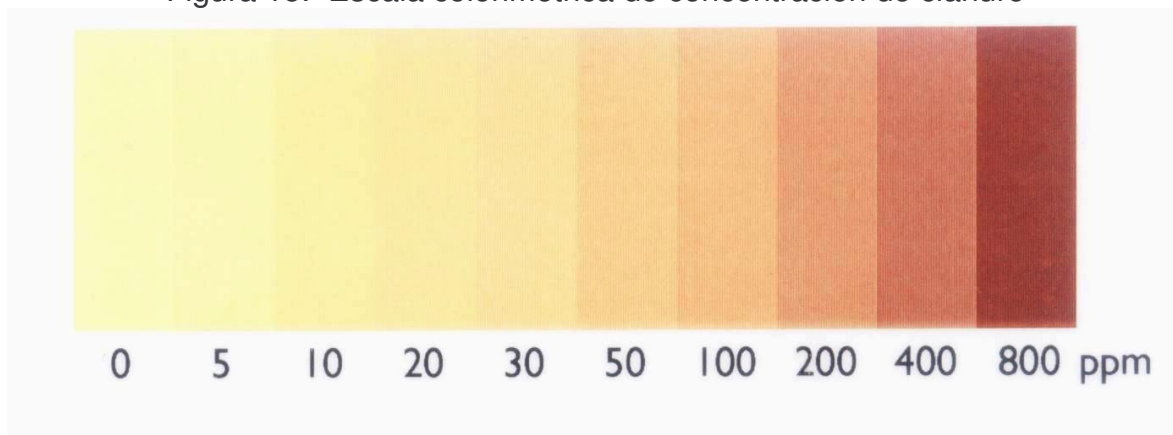
Debe tenerse en cuenta que conviene determinar un factor de corrección para la fórmula de acuerdo a la concentración obtenida de  $\text{AgNO}_3$ .

## 2. MÉTODO COLORÍMETRICO DE PICRATO PARA AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDON AGRIO DE YUCA

### 2.1 Procedimiento en campo

- a. Ponga en el interior del frasco el papel buffer, con el punto negro hacia arriba.
- b. Agregue 1 mL de muestra, ésta debe estar en un pH superior a cinco, por lo que es estrictamente necesario que la muestra esté recientemente tomada.
- c. Adicione 0.5 mL de agua destilada.
- d. Doble la parte superior del acetato que contiene el papel picrato, para que de este modo quede sostenido por la tapa, ya que éste no puede ser humedecido por la muestra.
- e. Deje el frasco en un lugar fresco por aproximadamente 20 horas.
- f. Compare el color del papel picrato con la carta de colores presentada a continuación; la cual le da el rango de concentración de cianuro en el cual se halla la muestra.

Figura 15. Escala colorimétrica de concentración de cianuro



## 2.2 Conservación de muestras

Si la muestra se va a procesar en laboratorio es necesario prever que ésta mantenga un pH alto para evitar la volatilización del cianuro en medio ácido, para ello se agrega una base fuerte hasta obtener un pH cercano a 12

## 2.3 Procedimiento en laboratorio con espectrofotómetro

### 2.3.1 Montaje del blanco

- Ponga en el interior del frasco el papel buffer, con el punto negro hacia arriba.
- Adicione 0.5 mL de agua destilada.
- Doble la parte superior del acetato que contiene el papel picrato, para que de este modo quede sostenido por la tapa, ya que éste no puede ser humedecido por la muestra.
- El frasco se ubica en el horno a una temperatura constante de aproximadamente 20°C, o a temperatura ambiente, por 20 horas.

### 2.3.2. Montaje de la muestra

- Ponga en el interior del frasco el papel buffer, con el punto negro hacia arriba.
- Agregue 1 mL de muestra.
- Adicione 0.5 mL de agua destilada.

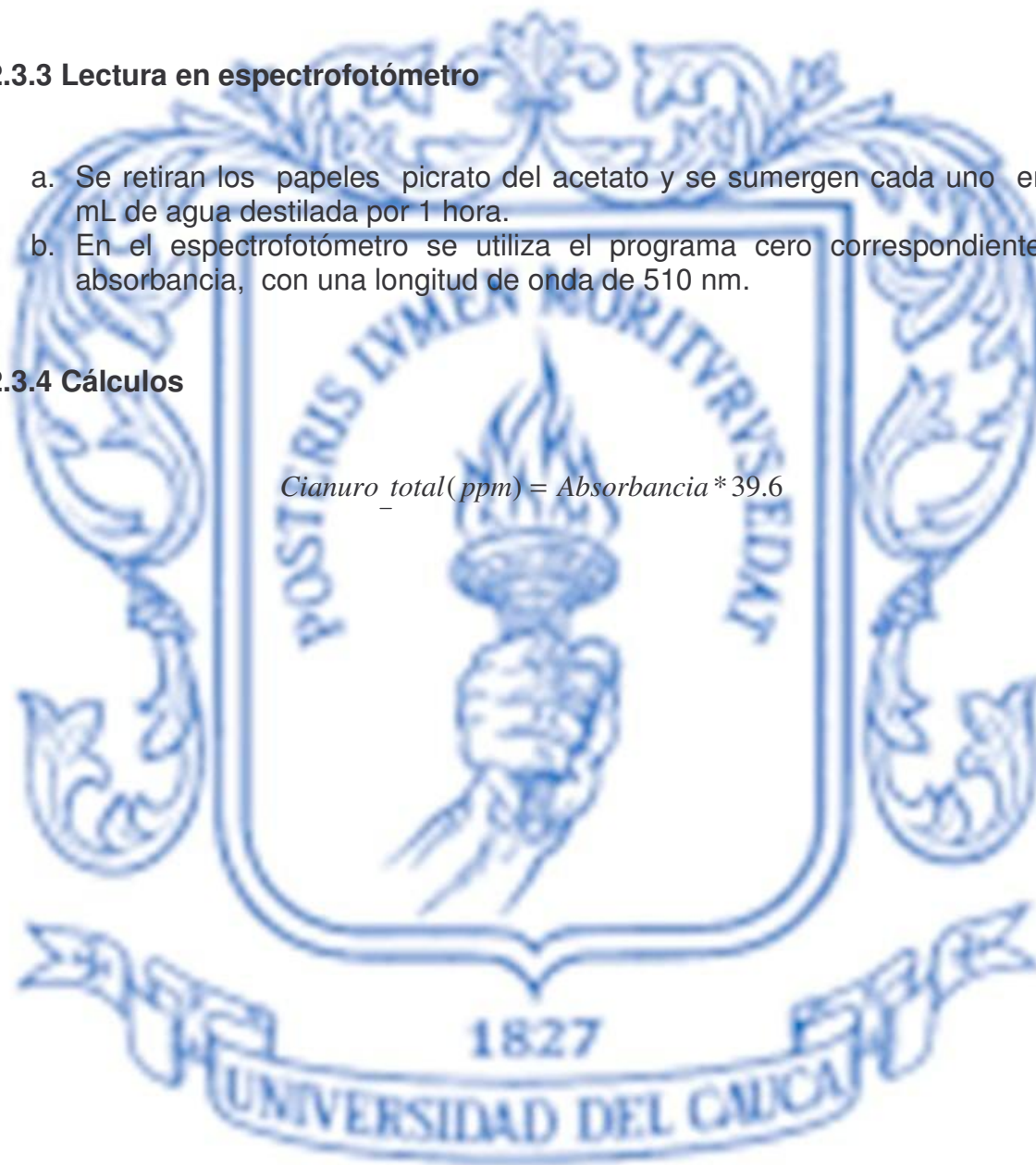
- d. Doble la parte superior del acetato que contiene el papel picrato, para que de este modo quede sostenido por la tapa, ya que éste no puede ser humedecido por la muestra.
- e. El frasco se ubica en el horno a un temperatura constante de aproximadamente 20°C, o a temperatura ambiente, por 20 horas.

### 2.3.3 Lectura en espectrofotómetro

- a. Se retiran los papeles picrato del acetato y se sumergen cada uno en 5 mL de agua destilada por 1 hora.
- b. En el espectrofotómetro se utiliza el programa cero correspondiente a absorbancia, con una longitud de onda de 510 nm.

### 2.3.4 Cálculos

$$\text{Cianuro}_{\text{total}}(\text{ppm}) = \text{Absorbancia} * 39.6$$





**ANEXO C. ARTÍCULOS**

## ANEXO D. FÓRMULAS Y TABLAS ESTADÍSTICAS

### 1. Contraste t para datos emparejados

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{s_d}$$

Este valor se compara con el valor de t tabulado a n-1 grados de libertad.

### 2. Coeficiente de correlación momento producto (r)

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Para probar si el r es significativo:

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Este valor se compara con t tabulado a n-2 grados de libertad.

### 3. Recta de mínimos cuadrados

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

### 4. Errores en la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

### 5. Límites de confianza de a y b

$$b \pm t_{(n-2)} S_b$$

$$a \pm t_{(n-2)} S_a$$

### 6. Cálculo de la concentración y su error aleatorio

$$Sx_o = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

### 7. Límite de confianza

$$x_o \pm t_{(n-2)} Sx_o$$

### 8. Límite de detección

$$LOD = a + 3S_{y/x}$$

## 9. Diseño por bloques completos y aleatorizados (Anova bilateral)

Tabla 32. Tabla de valores aleatorios para el diseño por bloques completos y aleatorizados [28]

Bloques	Tratamientos					Total	Media
	1	2	3	...	k		
1	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	...	X <sub>1k</sub>	T <sub>1.</sub>	$\bar{x}_{1.}$
2	X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>23</sub>	...	X <sub>2k</sub>	T <sub>2.</sub>	$\bar{x}_{2.}$
3	X <sub>31</sub>	X <sub>32</sub>	X <sub>33</sub>	...	X <sub>3k</sub>	T <sub>3.</sub>	$\bar{x}_{3.}$
...							
n	X <sub>n1</sub>	X <sub>n2</sub>	X <sub>n3</sub>	...	X <sub>nk</sub>	T <sub>n.</sub>	$\bar{x}_{n.}$
<b>Total</b>	$\bar{T}_{.1}$	$\bar{T}_{.2}$	$\bar{T}_{.3}$	...	$\bar{T}_{.k}$	$\bar{T}_{..}$	
<b>Media</b>	$\bar{x}_{.1}$	$\bar{x}_{.2}$	$\bar{x}_{.3}$	$\bar{x}_{.1}$	$\bar{x}_{.n}$		$\bar{x}_{..}$

$$SC_{total} = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_{..})^2$$

$$SC_{bloques} = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (x_{i.} - \bar{x}_{..})^2$$

$$SC_{tratamiento} = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (x_{.j} - \bar{x}_{..})^2$$

$$SC_{residual} = SC_{total} - SC_{bloques} - SC_{tratamiento}$$

Tabla 33. Tabla Anova para el diseño por bloques completos y aleatorizados [28]

Fuente	SC	g.l	CM	R.V
Tratamientos	SC <sub>tratamientos</sub>	k-1	SC <sub>tratamientos</sub> /(k-1)	CM <sub>tratamiento</sub> /CM <sub>residual</sub>
Bloques	SC <sub>bloques</sub>	n-1	SC <sub>bloques</sub> /(n-1)	CM <sub>tbloques</sub> /CM <sub>residual</sub>
Residuales	SC <sub>residual</sub>	(n-1)(k-1)	SC <sub>residual</sub> /(n-1)(k-1)	
<b>Total</b>	SC <sub>total</sub>	Kn-1		

Tabla 34. Distribución t [16]

Valor de t para un intervalo de confianza de	90%	95%	98%	99%
Valor crítico de  t  para valores de P de número de grados de libertad	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84



Valor de t para un intervalo de confianza de Valor crítico de $ t $ para valores de P de número de grados de libertad	90%	95%	98%	99%
	0.10	0.05	0.02	0.01
4	2.13	2.78	3.75	4.36
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
$\infty$	1.64	1.96	2.33	2.58



Tabla 35. Distribución F (P=0.05) [28]

		$F_{.95}$								
Grados de libertad del denominador	Grados de libertad del numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	
$\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	

## ANEXO E. FOTOGRAFÍAS

### PARTE I. ADAPTACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DE PICRATO PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN AGRIO DE YUCA

#### 1. Muestreo rallandería “Santa Bárbara”

Figura 16. Filtro anaerobio



Figura 17. Efluente cascarilla



Figura 18. Entrada al filtro



Figura 19. Salida del filtro



Figura 20. Vertimiento a la quebrada "La Tiembra"



**2. Método colorimétrico de Picrato**

Figura 21. Papel buffer y papel picrato



Figura 22. Preparación método colorimétrico de picrato



Figura 23. Montaje método colorimétrico de picrato

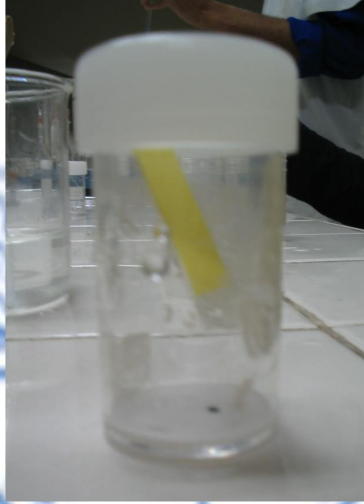


Figura 24. Temperatura de 26.7 C para robustez



Figura 25. Temperatura de 20.1 C para robustez



Figura 26. Temperatura de 35 C para robustez



Figura 27. Montaje del método colorimétrico de picrato después de 20 horas



Figura 28. Decoloración en agua destilada del papel picrato



Figura 29. Lectura de absorbancia





**PARTE II. EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DEL AGUA DE LA QUEBRADA “LA TIEMBLA” DEL CORREGIMIENTOS DE MONDOMO (CAUCA)**

Figura 30. Muestreo antes de los vertimientos de rallanderías



Figura 31. Muestreo 500 m antes del vertimiento de la rallandería “Santa Bárbara”



Figura 32. Muestreo 500 m antes de la desembocadura al río Mondomo

