

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA
TITULADO:
ESTUDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA
REMEDIACIÓN DE SUELOS
PRESENTADO POR:
CONSUELO PAULINA YAURI GALINDO
ASESOR
DR. ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ
LIMA - PERU
2014

DEDICATORIA

A Dios que siempre me guía.

A mi familia y de forma muy especial a mi papá, Hernán Hugo Yauri Dávila, por su amor, apoyo incondicional, ayuda, consejos y comprensión, en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

A mis profesores por su buena enseñanza y su calidad como personas, a mis amigos que siempre estuvieron conmigo con su apoyo, aliento y sabios consejos y a mi asesor Adolfo La Rosa Toro Gómez, por su apoyo durante toda mi carrera.

ÍNDICE

GLOSARIO DE TERMINOS Y ABREVIATURAS	6
RESUMEN	8
PARTE 1: INTRODUCCIÓN	9
PARTE 2: OBJETIVOS	12
PARTE 3: TÉCNICAS APLICADAS A LA REMEDIACIÓN DE SUELOS	14
3.1 INTRODUCCIÓN	15
3.2 CLASES DE LAS TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS	16
3.2.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	16
A. BIORREMEDIACIÓN	16
B. FITORREMEDIACIÓN	21
C. BIOTRANSFORMACIÓN DE METALES	28
D. <i>BIOVENTING</i>	30
E. <i>LANDFARMING</i>	32
F. BIOPILAS	33
G. COMPOSTAJE	34
H. LODOS BIOLÓGICOS	35
3.2.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS	36
A. INCINERACIÓN	36
B. DESORCIÓN TÉRMICA	36
3.2.3. TRATAMIENTOS MIXTOS	37
A. EXTRACCIÓN MÚLTIPLE	37
B. ATENUACIÓN NATURAL	38
3.2.4. TRATAMIENTOS FÍSICOQUÍMICOS	39
A. EXTRACCIÓN	39
B. LAVADO	43
C. <i>FLUSHING</i>	45
D. ADICIÓN DE ENMIENDAS	45
E. BARRERAS PERMEABLES ACTIVAS	46
F. INYECCIÓN DE AIRE COMPRIMIDO	47
G. ELECTORREMEDIACIÓN	48
PARTE 4: TEORÍA ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA REMEDIACIÓN DE SUELOS.	49
4.1 INTRODUCCIÓN	50
4.2 CONCEPTOS BÁSICOS	52
4.3 PRINCIPIO DEL MÉTODO	54
4.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELECTORREMEDIACIÓN	55
4.5 ELECTROQUÍMICA	59
4.6 CRITERIOS DE DISEÑO	60
4.7 CRITERIOS DE FUNCIONALIDAD	60

4.8 CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DE MATERIALES DE LA CELDA	61
4.9 CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DEL ELECTRODO	61
4.10 DISEÑO DE LA CELDA	62
4.11 MEJORAMIENTO DE LA TÉCNICA	62
4.12 LAS LIMITACIONES DE LA TÉCNICA	64
4.13 ELECTROKINÉTICA APLICADA A LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS	65
4.14 PROCESOS ELECTROKINÉTICOS PARA REMEDIACIÓN DE SUELOS	66
A. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS UTILIZANDO UNA MEMBRANA SELECTIVA DE CATIONES	66
B. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS UTILIZANDO CUBIERTAS DE CERÁMICA	67
C. PROCESO DE <i>LASAGNA™</i>	68
D. ELECTROQUÍMICA DE INTERCAMBIO IÓNICO	70
PARTE 5: ENSAYOS EXPERIMENTALES PARA LA REMEDIACIÓN DE MUESTRAS DE SUELO DE LA OROYA	71
5.1 INTRODUCCIÓN	72
5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	74
A. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD	74
B. DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN	74
C. DETERMINACIÓN LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE PLOMO EN LA MUESTRA	76
D. PRUEBAS PARA LA ELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN DE LA CUBETA	77
E. PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA CON UNA SOLUCIÓN DE PLOMO	78
F. MONTAJE DE LA CELDA ELECTROKINÉTICA	79
G. DETERMINACIÓN DE PLOMO EN EL SUELO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROKINÉTICO	80
5.3 RESULTADOS	81
5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	81
PARTE 6: CONCLUSIONES	84
PARTE 7: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

GLOSARIO DE TERMINOS Y ABREVIATURAS

Edafización: Procesos de intemperismo y erosión mediante los cuales las rocas o sedimentos se convierten en suelo.

Destoxificar: Eliminar toxinas.

Rizosfera: Parte del suelo inmediata a las raíces vivas y que está bajo la directa influencia de estas.

Evotranspiración: Es un proceso por medio del cual la planta pierde agua en forma de vapor, es un proceso similar a la transpiración de los mamíferos.

Biomasa: Es todo el conjunto de elementos vivos que componen un espacio geográfico y que actúan en combinación de muchas maneras diversas.

Homeóstasis: propiedad de los organismos vivos que consiste en su capacidad de mantener una condición interna estable.

Sideróforo: Es un compuesto quelante de hierro secretado por microorganismos.

Biosparging: Inyección de aire comprimido.

Alóctonas: Que tienen su origen en un lugar diferente a aquel en el que vive.

Escorrentía: Corriente de agua que rebosa su depósito o cauce natural o artificial.

Compost: Composto o abono orgánico.

Bioslurping: Es una tecnología que utiliza el vacío y la actividad de los microorganismos para la remediación de suelos.

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético.

NTA: Ácido nitrilotriacético.

COVs: Compuestos orgánicos volátiles.

TNT: Trinitrotolueno.

RDX: Royal Demolition Explosive.

HMX: High Melting Explosive.

DDT: Deflagration-Detonation Transition.

DNT: 2, 4 – Dinitrotolueno.

USEPA: United States Environmental Protection Agency.

USACE: United States Army Corps of Engineers.

LNAP: Compuestos no acuosos en fase libre.

BTEX: Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno.

ESTUDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUIMICAS PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

RESUMEN

En el presente informe se hace una revisión bibliográfica de las principales técnicas existentes en el tratamiento de suelos contaminados tales como tratamientos biológicos, térmicos y fisicoquímicos, con especial interés en la técnica de “Remediación Electrocinética” así como su aplicación en la remoción de metales pesados (Plomo, Pb).

La Remediación Electrocinética es una técnica innovadora para la descontaminación y restauración de suelos, lodos y otros materiales sólidos contaminados con compuestos iónicos y no iónicos, los cuales migran mediante la aplicación de un campo eléctrico. La técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad en un suelo lo que provoca la migración de las especies contaminantes hacia uno de los electrodos donde son concentradas, para luego ser extraídas, tratadas y depositadas adecuadamente. Esta técnica se presenta como una alternativa novedosa y limpia en el campo de la remediación ambiental de suelos.

Se hizo una revisión bibliográfica de un estudio de la aplicación de ésta técnica, en una muestra real contaminada, proveniente del centro metalúrgico la Oroya, para la remoción de Plomo (Pb). Dónde se utilizó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y nitrato de potasio (KNO_3), como solución en la celda y como solución electrolítica respectivamente aplicando un potencial constante de aproximadamente 10V durante 30 minutos. La concentración de plomo en el suelo se determinó a través de Voltametría de Redisolución Anódica antes y después de la aplicación de la técnica de remoción, para poder determinar el porcentaje de rendimiento del método, dónde se obtuvo una remoción de 47.90 % de Pb para la muestra.

Palabras claves: Electrocinética; Biorremediación; Suelo contaminado; Metales pesados; Conductividad eléctrica.

PARTE 1. INTRODUCCIÓN

Los diferentes procesos mineros, tales como la exploración, explotación, fundición, y refinación, causan diversos impactos ambientales tales como la destrucción de la vegetación, el arrastre de residuos peligrosos, descargas de aguas residuales, emisión a la atmósfera de residuos y la generación de presas de residuos mineros como remanentes del beneficio, estos en su mayoría fueron depositados sin considerar su impacto al medio ambiente, como la oxidación de los minerales insolubles y formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales (drenaje ácido).

Para el tratamiento de sitios contaminados por esta problemática se han propuesto diversas tecnologías, que alteran la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado. Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electrorremediación, es una tecnología emergente y promisoría que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones). Implica la aplicación de una corriente directa de baja intensidad o potencial entre un electrodo positivo y uno negativo.¹

Condiciones de remediación

Cuando se planifica un tratamiento de limpieza para un suelo contaminado, lo primero a decidir es si resulta necesaria su descontaminación. Esta decisión dependerá fundamentalmente de varios factores:

- **Uso del suelo.** El uso actual y futuro del suelo, y sobre todo, la evaluación de la posibilidad de transmitir la contaminación a la cadena trófica humana, a través de la transmisión de la contaminación a pastos o aguas superficiales, será siempre el primer factor a considerar para esta toma de decisiones.
- **Situación.** La proximidad del suelo contaminado a poblaciones o industrias será también un factor importante a valorar.

- Naturaleza de la contaminación. Evidentemente, la peligrosidad de un determinado contaminante contenido en un suelo condiciona de forma muy directa la posible necesidad de retirarlo o inertizarlo de alguna manera.
- Naturaleza del suelo. Los riesgos ligados a la presencia de la contaminación en el suelo dependerán también en parte de propiedades del suelo como capacidad de tamponación y de amortiguación, vulnerabilidad y cargas críticas, que a su vez dependen de la textura, permeabilidad, pH, capacidad de cambio, mineralogía, contenido en materia orgánica del suelo.²

PARTE 2. OBJETIVOS

- Estudiar las diferentes técnicas de remediación ambiental para suelos contaminados.
- Describir el método de electrorremediación, como técnica de avanzada en la descontaminación ambiental de suelos.
- Describir el procedimiento experimental de electrorremediación aplicada a la remoción de plomo de una muestra real de suelo contaminado.

PARTE 3. TECNICAS APLICADAS A LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

3.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo consiste en una degradación química que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo como consecuencia de la acumulación de sustancias tóxicas en unas concentraciones que superan el poder de amortiguación natural del suelo y que modifican negativamente sus propiedades. Esta acumulación se realiza generalmente como consecuencia de actividades humanas exógenas, aunque también se puede producir de forma natural o endógena cuando los procesos de edafización liberan elementos químicos contenidos en las rocas y los concentran en el suelo alcanzando niveles tóxicos.³

Las propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas y biológicas del suelo controlan en gran medida los ciclos biogeoquímicos superficiales, en los que actúa como un reactor complejo que sirve de elemento protector de otros medios más sensibles frente a elementos contaminantes. Así, el suelo ejerce su labor protectora a través de su poder de amortiguación o capacidad natural de depuración de la contaminación. Esta atenuación de los elementos nocivos contaminantes se realiza, entre otras, a través de reacciones de complejación, reacciones de adsorción y desorción, reacciones de precipitación y disolución, reacciones de óxido-reducción, reacciones ácido-base y reacciones derivadas de procesos metabólicos. Todas estas reacciones están estrechamente controladas por propiedades del suelo como su textura, estructura, porosidad, capacidad de intercambio catiónico, pH y la actividad microbiológica. En cualquier caso, hay que tener muy presente que el poder de amortiguación de un suelo no es ilimitado y cuando se rebasa, el suelo deja de ser eficaz como sumidero de la contaminación, llegando incluso a invertirse el proceso y a convertirse en una fuente de contaminación para los organismos del suelo y para el medio circundante.⁴

3.2. CLASES DE TÉCNICAS APLICADAS A LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

Tratamientos *in situ* y *ex situ*: La principal ventaja de los tratamientos *in situ* frente a los *ex situ* es que el suelo tratado no tiene que ser excavado ni transportado. Sin embargo, generalmente requieren más tiempo para su desarrollo, están sujetos a la heterogeneidad de las características de los suelos y acuíferos y su eficacia es más difícil de verificar.

3.2.1. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS:

Estos tratamientos utilizan bacterias, hongos y plantas para destoxificar las sustancias de riesgo para el hombre y el medio ambiente. Para que los tratamientos de biorrecuperación de suelos sean efectivos no sólo hay que tener en cuenta factores biológicos, como la existencia de poblaciones microbianas susceptibles de transformar los contaminantes, la presencia de nutrientes y oxígeno u otros aceptores de electrones alternativos, sino también factores ambientales como el tipo de suelo, la temperatura y el pH. Las estrategias de biorrecuperación que funcionan en un lugar determinado no tienen por qué funcionar en otro, y los procesos de biorrecuperación que se llevan a cabo en el laboratorio puede que no tengan el mismo éxito cuando se extrapolan a los estudios de campo.³

A. BIORREMEDIACIÓN

La biorremediación puede ser definida como el uso de organismos vivos, componentes celulares y enzimas libres, con el fin de realizar una mineralización, una transformación parcial, la humificación de los residuos o de agentes contaminantes y una alteración del estado redox de metales. También puede definirse como la respuesta biológica al abuso ambiental. Utilizado para terrenos contaminados por agentes orgánicos como hidrocarburos, pesticidas, etc., también inorgánicos como metales pesados.

“Los microbios son la base de la biosfera, son los ancestros de toda forma de vida, la vida sin microbios no es posible. Los microbios son responsables de reciclar elementos críticos de la vida.” La naturaleza tiene una cierta capacidad de limpieza de los elementos

contaminantes.⁵ Microorganismos como levaduras, hongos o bacterias que degradan una gran cantidad de sustancias tóxicas (especialmente efectiva en tratamiento de contaminantes orgánicos, incluido el petróleo), reduciendo su carácter nocivo o incluso volviéndolas inocuas para el medio ambiente y la salud humana. La biorremediación consiste en acelerar este proceso natural para mitigar la contaminación ambiental.⁶

Fundamento: El fundamento bioquímico de la biorremediación se basa en que en la cadena respiratoria, o transportadora de electrones de las células, van a producir una serie de reacciones de óxido-reducción cuyo fin es la obtención de energía. La cadena la inicia un sustrato orgánico (compuestos hidrocarburoados) que es externo a la célula y que actúa como dador de electrones, de modo que la actividad metabólica de la célula acaba degradando y consumiendo dicha sustancia. Los aceptores más comúnmente utilizados por los microorganismos son el oxígeno, los nitratos, el hierro (III), los sulfatos y el dióxido de carbono. Cuando el oxígeno es utilizado como aceptor de electrones la respiración microbiana se produce en condiciones aerobias, y los procesos de biodegradación serán de tipo aerobio; sin embargo, si utiliza los sulfatos o el dióxido de carbono se produce en condiciones reductoras o anaerobias, y los procesos de biodegradación serán de tipo anaerobio (Figura N° 1).⁷

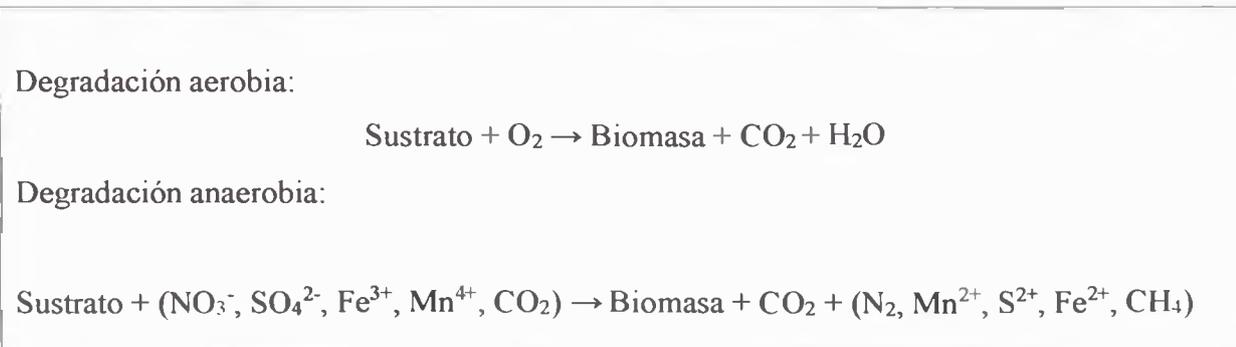


Figura N° 1. Esquema de las reacciones.⁷

Clasificación de procesos: Básicamente, los procesos de biorremediación pueden clasificarse en dos tipos:

1. Remediación microbiana

Se refiere al uso de microorganismos directamente en el foco de la contaminación. Estos microorganismos pueden ya existir en ese sitio o pueden provenir de otros ecosistemas, en cuyo caso deben ser inoculados en el sitio contaminado (proceso de inoculación). Cuando no es necesaria la inoculación de microorganismos, suelen administrarse más nutrientes con el fin de acelerar el proceso. Hay bacterias y hongos que pueden degradar con relativa facilidad petróleo y sus derivados, benceno, tolueno, acetona, pesticidas, herbicidas, éteres, alcoholes simples, entre otros. También pueden degradar, aunque parcialmente, otros compuestos químicos como los PCB (bifenilos policlorados), arsénico, selenio, cromo. Los metales pesados como uranio, cadmio y mercurio no son biodegradables, pero las bacterias pueden concentrarlos de tal manera de aislarlos para que sean eliminados más fácilmente.⁸

2. Degradación enzimática

Consiste en el empleo de enzimas en el lugar contaminado con el fin de degradar las sustancias nocivas. Dichas enzimas son previamente producidas en bacterias transformadas genéticamente. Esta aplicación de la biotecnología lleva décadas en el mercado y hoy las compañías biotecnológicas ofrecen las enzimas y los microorganismos genéticamente modificados para tal fin.⁸

Factores que influyen: Para que las bacterias puedan eliminar las sustancias químicas dañinas, el suelo debe tener la temperatura, los nutrientes y la cantidad de oxígeno apropiados. Esas condiciones permiten que las bacterias crezcan, se multipliquen, y asimilen más sustancias químicas. Cuando las condiciones no son las adecuadas, las bacterias crecen muy despacio o mueren, o incluso pueden crear sustancias químicas más dañinas.²

La concentración y composición de la comunidad microbiana y la tasa de transformación de contaminantes está influenciada por diversos factores:

- Necesidad de nutrientes: El metabolismo microbiano está orientado a la reproducción de los organismos y éstos requieren que los constituyentes químicos se encuentren disponibles para su asimilación y sintetización. Los nutrientes principalmente requeridos son el fósforo y el nitrógeno. Por lo general suele haber en el suelo una concentración de nutrientes suficiente, sin embargo, si estos no se encontrasen en el rango normal se puede adicionar mayor cantidad al medio. El rango normal de C:N:P depende del sistema de tratamiento a emplear, siendo de modo habitual 100:10:1.
- pH del suelo: afecta significativamente en la actividad microbiana. El crecimiento de la mayor parte de los microorganismos es máximo dentro de un intervalo de pH situado entre 6 y 8. Así mismo el pH también afecta directamente en la solubilidad del fósforo y en el transporte de metales pesados en el suelo.
- Temperatura: generalmente las especies bacterianas crecen a intervalos de temperatura bastante reducidos, entre 15 °C y 45 °C, decreciendo la biodegradación por desnaturalización de las enzimas a temperaturas superiores a 50 °C e inhibiéndose a inferiores a 0 °C.
- Humedad: los microorganismos requieren unas condiciones mínimas de humedad para su crecimiento. El agua forma parte del protoplasma bacteriano y sirve como medio de transporte a través del cual los compuestos orgánicos y nutrientes son movilizados hasta el interior de las células. Un exceso de humedad inhibirá el crecimiento bacteriano al reducir la concentración de oxígeno en el suelo. El rango varía en función de la técnica.
- Estructura química del hidrocarburo: la inherente biodegradabilidad de un hidrocarburo depende, en gran medida, de su estructura molecular. Siendo los parámetros que más van a afectar: la halogenación, la existencia de ramificaciones, la baja solubilidad en el agua y la diferente carga atómica.²

Los microorganismos pueden ayudar a eliminar la contaminación de las aguas subterráneas, al igual que del suelo. En este caso, el agua se mezcla con nutrientes y aire antes de ser reinyectada al terreno. También pueden bombearse nutrientes y aire por los pozos, de forma que la mezcla se produzca directamente en profundidad. Los nutrientes y el aire añadidos ayudan a las bacterias a biorremediar las aguas subterráneas. Una vez que se han eliminado las sustancias químicas dañinas, las bacterias ya no tienen “comida” disponible y mueren.

La biorremediación es muy segura, ya que depende de microbios que existen normalmente en los suelos. Esos microbios son útiles y no representan un peligro para las personas en el sitio o la comunidad. Además, no se emplean sustancias químicas peligrosas. Los nutrientes que se añaden para que las bacterias crezcan son fertilizantes de uso corriente en el césped o el jardín. La biorremediación transforma las sustancias químicas dañinas en agua y gases inofensivos.²

Aunque la biorremediación puede ser muy efectiva para procesos de descontaminación, no hay que olvidar que se trata de una técnica paliativa, por lo que hay que apostar por una política preventiva que minimice los riesgos de contaminación.⁶

En general la tasa de transferencia de masa de aceite (hidrocarburos) es menor que la tasa de transferencia de oxígeno y la tasa de biodegradación, además es la etapa controlante de la biorremediación en suelo contaminado con hidrocarburos (Figura N° 2).⁹



Figura N° 2. Proceso de biotransformación y mineralización.⁹

Como principales ventajas de la biorremediación se pueden indicar las siguientes:

- Es una técnica que por lo general es *in situ*, lo que evita la necesidad de extraer el suelo, e incluso el contacto de los trabajadores con el suelo o agua contaminados.
- Evita la liberación de gases dañinos al aire y se generan muy pocos residuos.
- Generalmente esta técnica no requiere tanto equipamiento ni trabajo como la mayoría de los métodos alternativos.
- Los contaminantes son usualmente convertidos a productos inocuos, no simplemente transferidos a otros medios ambientales.

Como inconvenientes, se pueden citar los siguientes:

- No suele ser efectiva más que en condiciones relativamente superficiales.
- Presenta factores intrínsecos que la hacen inviable en determinados casos.
- Las enmiendas introducidas al ambiente para incrementar la biorremediación pueden causar otros problemas de contaminación.²

B. FITORREMEDIACIÓN

Es el empleo de plantas para reducir *in situ* la concentración y/o la peligrosidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de suelos, sedimentos, aguas y aire, a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y sus microorganismos asociados que conducen a la reducción, mineralización, degradación, estabilización y/o volatilización de dichos contaminantes.¹⁰

La Fitorremediación utiliza la capacidad de ciertas especies vegetales para sobrevivir en ambientes contaminados con metales pesados y sustancias orgánicas y a la vez extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos contaminantes del suelo. Las plantas utilizadas en la fitorremediación presentan mecanismos constitutivos y adaptados para tolerar o acumular un elevado contenido de metales en su rizosfera y en sus tejidos. El éxito de este tratamiento está controlado por la selección de las especies vegetales adecuadas para

recuperar un suelo determinado, así como de la cuidada selección de enmiendas (materia orgánica, agentes quelantes, cal, etc.) que permitan mejorar las propiedades del suelo y fomenten la supervivencia y el crecimiento de las plantas.³

La fitorremediación es un tratamiento natural, limpio y económico, alternativo a otros procesos físicos y químicos más invasivos. Se pueden distinguir cinco procesos básicos de contención (fitoestabilización o fitoinmovilización) o eliminación (fitoextracción, fitodegradación, fitovolatilización y rizofiltración) de contaminantes por los que las plantas pueden ser empleadas en la recuperación de suelos y aguas contaminadas (Figura N° 3).¹⁰

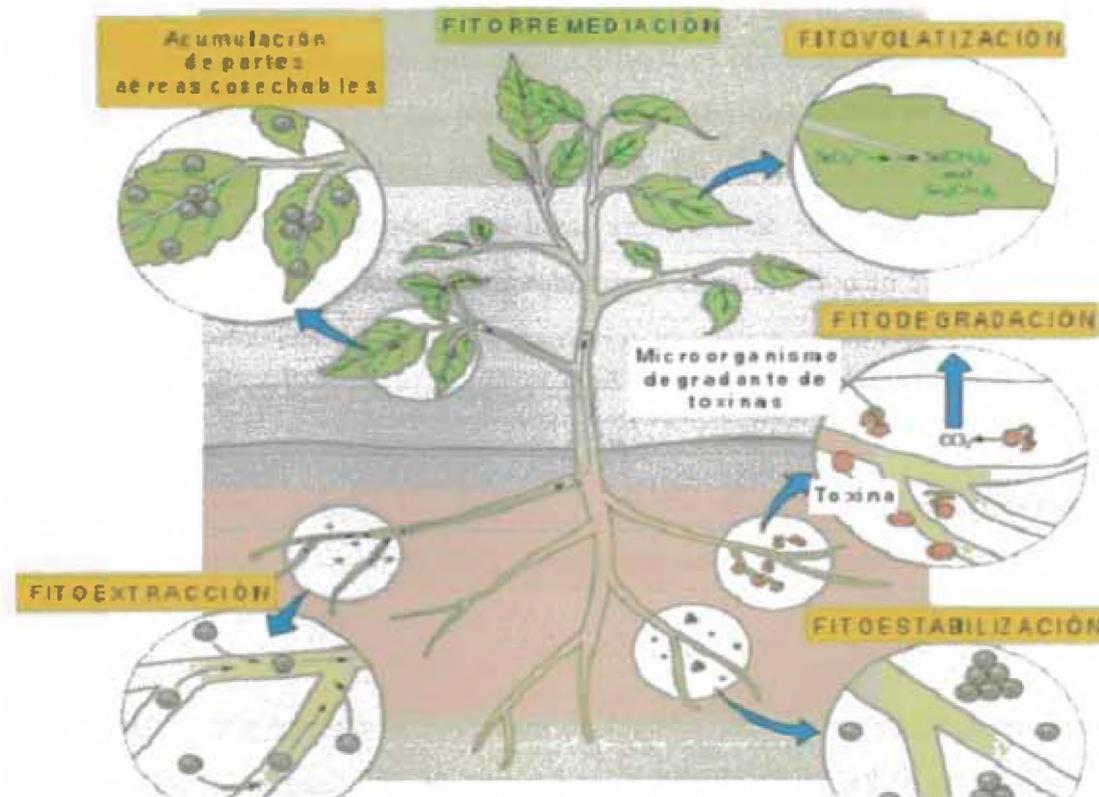


Figura N° 3. Procesos básicos de la Fitorremediación.¹⁰

i. *Fitoestabilización*, consiste en la reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la revegetación con especies vegetales tolerantes a la toxicidad que inactiven los contaminantes para reducir el riesgo para el medio ambiente y la salud humana e implica una mejora mecánica de las propiedades físicas del suelo y su protección frente a la erosión y el transporte de contaminantes. Por su parte, la Fitoinmovilización provoca la

inmovilización y reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes mediante la producción de compuestos químicos en la interfaz suelo-raíz que inactiven las sustancias tóxicas, ya sea por procesos de absorción/adsorción o precipitación.

ii. *Fitoextracción*, también llamada fitoacumulación, emplea la capacidad de las plantas para extraer el contaminante, principalmente metales, y acumularlo en sus raíces, tallos u hojas. Una vez terminado el proceso, las plantas son retiradas junto con el contaminante y destruidas o recicladas.

iii. *Fitodegradación*, consiste en la degradación de los contaminantes por la acción de las plantas y de los microorganismos asociados a ellas. Los contaminantes son metabolizados dentro de los tejidos vegetales y las plantas producen enzimas, como la dehalogenasa y la oxigenasa, que ayudan a catalizar la degradación. En el caso de la Rizodegradación o Rizorrecuperación, la degradación tiene lugar alrededor de las raíces de las plantas en contribución con las poblaciones rizomicrobianas. Las raíces liberan sustancias naturales que suministran nutrientes a los microorganismos asociados como bacterias, levaduras y hongos, estimulando su actividad biológica.

iv. *Fitovolatilización*, cuando los árboles y plantas absorben agua contaminada con compuestos orgánicos volátiles (COV), eliminando la gran mayoría de los COV en la evotranspiración de las hojas.

v. *Rizofiltración*, que produce la absorción de metales pesados en aguas contaminadas a través de las raíces de las plantas. Se realizan en invernaderos, a medida que la planta se va saturando con estos metales, la planta se va cortando y separado para posterior tratamiento.

La fitorremediación también se ha empleado para tratar pesticidas, solventes, explosivos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y crudo. La fitorremediación es un procedimiento que no perturba en gran medida el suelo o el paisaje, es de fácil aplicación, aunque presenta inconvenientes como que es un proceso lento, está limitado a suelos poco profundos, en ocasiones las elevadas concentraciones de contaminantes pueden ser tóxicas para las

plantas y requiere una buena gestión de la biomasa resultante para impedir que los contaminantes entren en la cadena trófica. Entre los quelantes producidos por las plantas se encuentran los ácidos orgánicos, particularmente citrato, oxalato y malato; algunos aminoácidos, principalmente histidina; también metalotioneínas y fitoquelatinas. Los dos últimos son los más importantes.³

1. Metalotioneínas

Son polipéptidos ricos en cisteína, codificados genéticamente. Se conocen también como proteínas de bajo peso molecular, y tienen una marcada afinidad por las formas iónicas de zinc, cadmio, mercurio y cobre. Estas proteínas contienen largas fracciones de residuos de cisteína y muestran alto contenido metálico con iones coordinados en grupos metal-tiolato. Aún no se ha determinado con precisión cuál es la función biológica de las metalotioneínas en las plantas. Sin embargo, parece que están involucradas en el metabolismo y la homeostasis de los metales esenciales, más que en la destoxificación de metales pesados.

2. Fitoquelatinas

Son péptidos ricos en cisteína sintetizados enzimáticamente. Se derivan del glutatión y consisten de sólo tres aminoácidos: ácido glutámico, cisteína y glicina.

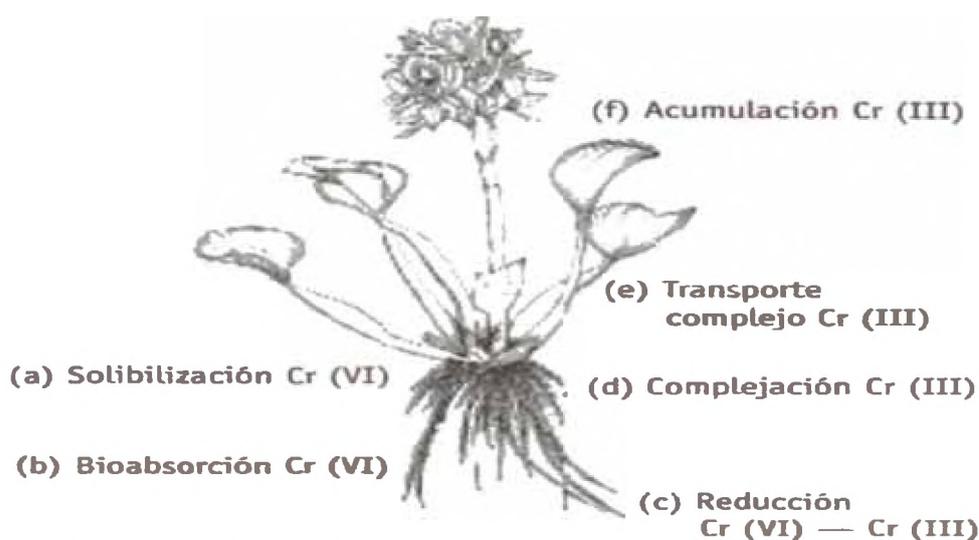


Figura N° 4. Mecanismo de destoxificación del cromo, realizado por el lirio acuático.¹¹

A pesar de los numerosos estudios realizados, no se puede establecer aún con claridad cuál es el papel de las fitoquelatinas. Sin embargo, se asume que su principal función tiene que ver con la destoxificación de metales no esenciales y metaloides con marcada afinidad por el azufre. Igualmente, las evidencias sugieren que las fitoquelatinas también están involucradas en la homeostasis de los metales esenciales (micronutrientes), particularmente de hierro, cobre y zinc. Se sabe que una amplia variedad de metales pueden inducir la formación de fitoquelatinas, entre ellos el cadmio (Figura N° 4), níquel, cobalto, plomo, plata, zinc, cobre, aluminio, arsénico, selenio, y mercurio. Sin embargo, la quelación de metales por fitoquelatinas sólo ha sido verificada para unos cuantos elementos y en un número reducido de plantas. En la Figura N° 5 se representa esquemáticamente el complejo fitoquelatina – cadmio, que involucra cuatro fitoquelatinas con tres cadenas de dipéptidos, en donde se puede apreciar que los residuos de cisteína se unen a los iones de cadmio.

El mecanismo de destoxificación de metales es más complejo que una simple quelación. El ión puede activar la enzima fitoquelatina sintetasa, iniciando la formación de las fitoquelatinas, las cuales lo acomplejarán y entonces presumiblemente será transportado a las vacuolas, donde posiblemente formará una agregación más compleja con sulfuros y ácidos orgánicos. Si las plantas no fabrican las fitoquelatinas, los metales inhibirán su crecimiento y consecuentemente morirán.

La secuencia de eventos en el proceso de destoxificación, así como el quelante involucrado, estará determinada tanto por el tipo de metal como por la especie de la planta. Así, las plantas de *Arabidopsis*, una de las más estudiadas, responden de manera diferente cuando son expuestas a zinc y níquel; el primero es acomplejado por las metalotioneínas, y el segundo por las histidinas, demostrando que una misma planta puede desplegar mecanismos alternos de destoxificación, dependiendo del metal.

La mayoría de los estudios sobre fitoquelatinas y metalotioneínas se han concentrado en plantas terrestres hiperacumuladoras de metales y en plantas cultivables de importancia económica. Sin embargo, a pesar de ser las más estudiadas, aún quedan muchas interrogantes por resolver sobre sus mecanismos de tolerancia y destoxificación. Algunos

autores señalan que aún falta por responder el papel de la fitoquelatinasintetasa y de las fitoquelatinas en diferentes especies, y que el conocimiento de las bases moleculares de la biosíntesis de fitoquelatinas será útil para optimizar el proceso de la fitorremediación.¹¹

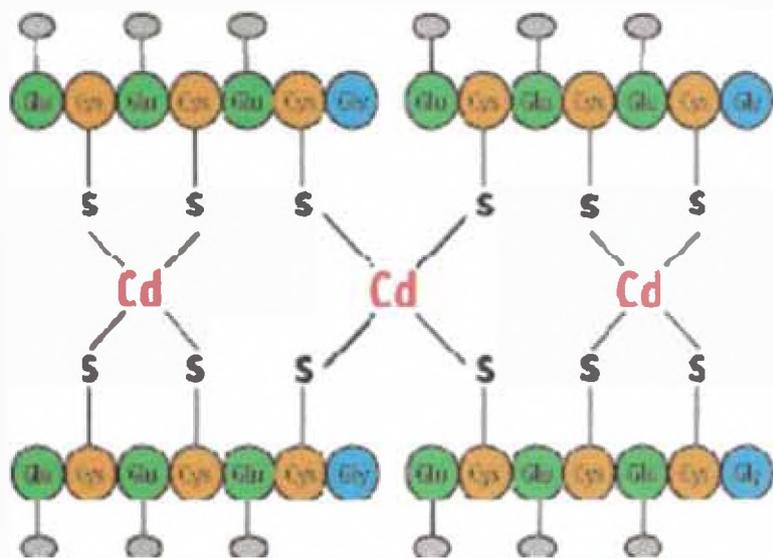


Figura N° 5. Representación esquemática del complejo fitoquelatina-cadmio.¹¹

3. Plantas hiperacumuladoras de metales pesados

Todas las plantas poseen un potencial para absorber una amplia variedad de metales del suelo pero la mayor parte de las plantas tienden solamente a absorber los que son esenciales para su supervivencia y desarrollo. Existe una notable excepción de esta regla de un pequeño grupo de plantas que pueden tolerar, absorber y translocar altos niveles de ciertos metales, estas plantas reciben el nombre de hiperacumuladoras.¹²

Una definición propone que si una planta contiene más de 0.1% de Ni, Co, Cu, Cr y Pb o 1% del Zn en sus hojas sobre una base del peso seco, ésta puede ser llamada una “hiperacumuladora”, independientemente de la concentración del metal en el suelo. Las primeras plantas hiperacumuladoras caracterizadas son miembros de las familias *Brassicaceae* y *Fabaceae*. El gran interés despertado por las plantas hiperacumuladoras, especialmente para destoxificar un ambiente contaminado, obliga también a resolver otros problemas relativos a otras disciplinas, hace hincapié en ello y destaca que, cuando se intensifique la investigación conjunta de diversos campos como botánica, fisiología vegetal,

agronomía, química y genética, probablemente se inicie un brillante futuro para la fitorremediación. El entorno de las plantas hiperacumuladoras revela la necesidad de impulsar mayores conocimientos multidisciplinarios que aumenten la rentabilidad y eficacia de dichas plantas; sus aplicaciones son interesantes en muchas áreas, y particularmente importantes en la protección del ambiente.¹¹

Ventajas

- Es una tecnología sustentable.
- Es eficiente para tratar diversos tipos de contaminantes *in situ*.
- Tiene una versatilidad potencial para tratar una gama diversa de materiales peligrosos.
- No requiere personal especializado para su manejo ni consumo de energía.
- No produce contaminantes secundarios y por lo mismo no hay necesidad de lugares para desecho, se pueden reciclar recursos (agua, biomasa y metales).
- Tiene una alta probabilidad de ser aceptada por el público, ya que es estéticamente agradable.

Desventajas

- Es un proceso relativamente lento (cuando las especies son de vida larga, como árboles o arbustos).
- Es dependiente de las estaciones, los contaminantes acumulados en las hojas pueden ser liberados nuevamente al ambiente durante el otoño (especies perennes).
- La solubilidad de algunos contaminantes puede incrementarse, resultando en un mayor daño ambiental o migración de contaminantes.
- Se requieren áreas relativamente grandes.¹¹

C. BIOTRANSFORMACIÓN DE METALES

Los microorganismos están íntimamente relacionados con la biogeoquímica de los metales a través de una serie de procesos que determinan su movilidad y biodisponibilidad. La interacción entre microorganismos y metales se puede examinar desde dos puntos de vista la influencia de los metales sobre la población microbiana cómo sus funciones y la influencia además el papel que juegan los microorganismos en la transformación de los metales. Al contrario de los compuestos orgánicos tóxicos, los microorganismos no pueden degradar metales o cualquier otro compuesto inorgánico, pero sí pueden controlar su especiación y transformación a formas menos tóxicas mediante mecanismos de oxidación, reducción, metilación, dimetilación, formación de complejos, biosorción y acumulación intracelular. En consecuencia, estos procesos controlan la movilización o inmovilización de metales en suelos y pueden ser utilizados para realizar tratamientos de biorrecuperación.

Los microorganismos pueden movilizar metales a través de lavado, quelación por metabolitos microbianos y sideróforos, transformaciones redox, metilación y consecuente volatilización. Dichos procesos pueden dar lugar a la disolución de compuestos metálicos insolubles y minerales, incluidos óxidos, fosfatos, sulfuros y menas metálicas, y a la desorción de los metales de arcillas o materia orgánica del suelo. Así, determinadas bacterias oxidantes de hierro y/o azufre (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) obtienen energía a través de la oxidación del hierro ferroso y compuestos reducidos de azufre, acidificando los suelos como consecuencia de la producción de ácido sulfúrico y consecuentemente solubilizando sulfuros metálicos y otros compuestos metálicos que pueden ser eliminados de los suelos por lixiviado.

La inmovilización microbiana de metales en suelos se lleva a cabo fundamentalmente a través de los procesos de biosorción y acumulación intracelular, y precipitación. El término de biosorción se utiliza para describir la acumulación pasiva de metales y elementos radioactivos, solubles e insolubles, por materiales biológicos mediante mecanismos de intercambio iónico, adsorción y microprecipitación. Además, la biosorción también puede

proporcionar núcleos de cristalización para la formación de minerales estables. Actualmente, los biosorbentes incluyen tanto a la biomasa inactiva como a células activas y biopolímeros y su tratamiento se suele realizar en biorreactores. Las ventajas de utilizar biomasa activa son que se renueva a sí misma, que el transporte intracelular puede dar lugar a una mayor capacidad acumuladora de metales y que los productos metabólicos excretados pueden contribuir asimismo a la eliminación de los metales. No obstante, el uso de biomasa inactiva evita problemas de toxicidad, es más barato que el uso de la biomasa activa, su biosorción suele ser más rápida porque se realiza en la superficie de las membranas celulares y no implica transporte dentro de la célula y la recuperación de los metales adsorbidos es sencilla y no destructiva, mientras que la recuperación de los metales acumulados dentro de células vivas sólo se puede realizar en muchas ocasiones cuando la célula es destruida. La eficacia de los mecanismos de biosorción depende de la concentración de los metales, de la temperatura, el pH y la presencia de otros cationes y aniones. Los organismos biológicos utilizados como biosorbentes son principalmente bacterias, hongos y algas, y los ligandos químicos implicados en el secuestro de metales incluyen grupos hidroxilos, carbonilos, carboxilos, aminas, amidas, sulfhidrilos, tioéteres y fosfatos. Asimismo, estos microorganismos pueden producir una serie de compuestos tales como polisacáridos, ácidos fúlvicos y húmicos o polímeros extracelulares que secuestran metales como el Cr, Ni, Mo, Cd, Cu, Co y Zn.

Los microorganismos también pueden inmovilizar metales pesados a través su capacidad para reducir estos elementos a un estado redox más bajo, generando especies metálicas menos bioactivas y con claras aplicaciones en biorrecuperación (Figura N° 6). En este proceso, los microorganismos utilizan los metales como aceptores de electrones y acoplan su reducción a la oxidación de ácidos orgánicos, alcoholes, H₂ o compuestos aromáticos, con lo que este proceso también puede contribuir a la biodegradación de compuestos orgánicos tóxicos. La precipitación microbiológica de metales puede ser tanto el resultado de la reducción diferente microbiana, en la que la forma metálica resultante termina en el medio extracelular, como la consecuencia secundaria de procesos metabólicos no relacionados con el metal en cuestión. Por ejemplo, el Tecnecio Tc (VII) puede ser reducido a su forma insoluble Tc (IV) directamente por *Geobacter sulfurreducens* o bien

acoplado a la oxidación de Hierro Fe (II) anteriormente biorreducido. Hay diversos organismos que pueden llevar a cabo la reducción diferente de metales como el uranio, vanadio, selenio, cromo, tecnecio, molibdeno, cobre, oro, mercurio o plata. *Geobacter metallireducens*, una de las bacterias pertenecientes a la familia *Geobacter aceae*, considerados los microorganismos reductores metálicos más abundantes en la subsuperficie, es capaz de conservar energía a partir de la reducción de U (VI) a U (IV) y de V (V) a V (IV) y se ha comprobado que la estimulación de la actividad de *Geobacter aceae* en la subsuperficie mediante la adición de un donador de electrones como el acetato induce la precipitación de estos metales en sedimentos contaminados *in situ*. Las perspectivas futuras en la biotransformación de metales con aplicación en biorrecuperación incluyen el avance en ingeniería genética y la adaptación de las metodologías actuales a los problemas de contaminación reales a gran escala. ³

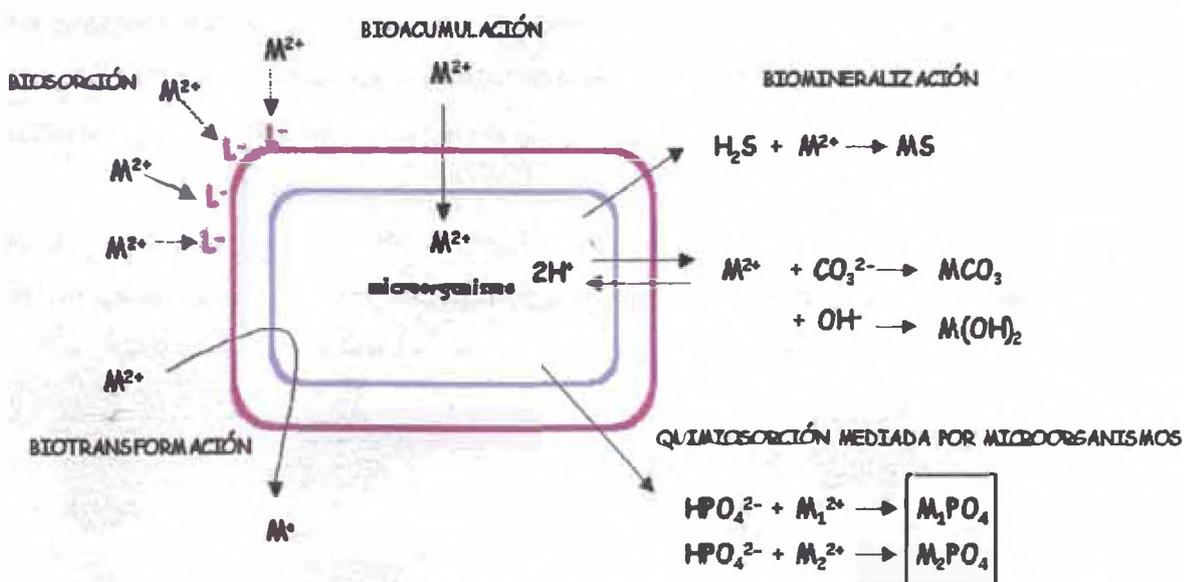


Figura N° 6. Mecanismos de interacción entre metales pesados y microorganismos. ³

D. BIOVENTING

El *bioventing* es una técnica *in situ* de recuperación biológica que implica la inyección a través de pozos de aire (u oxígeno) y, si es necesario, también de nutrientes para estimular la actividad microbiana biodegradadora (Figura N° 7). Este tratamiento utiliza los microorganismos indígenas para biodegradar compuestos orgánicos adsorbidos en los

suelos de la zona no saturada, al contrario que el proceso de *biosparging* que realiza lo mismo pero en la zona saturada. El *bioventing* es parecido a la extracción de vapor del suelo pero, a diferencia de este último, trata de potenciar lo más posible la biodegradación y minimizar la volatilización de los contaminantes.

Cualquier sustancia biodegradable aeróbicamente es susceptible de ser tratada con *bioventing*. En particular, esta técnica, al igual que el *biosparging*, está especialmente indicada para hidrocarburos del petróleo, en especial de peso mediano porque los ligeros tienden a volatilizarse rápidamente y se tratan mejor con la extracción de vapor, mientras que los hidrocarburos más pesados tardan más en biodegradarse. No obstante, también ha sido aplicada con éxito para biodegradar explosivos como el DDT y el DNT en condiciones anaerobias utilizando hidrógeno como donador de electrones. Los dos factores que fundamentalmente controlan el funcionamiento de este sistema son la permeabilidad del suelo, que facilita el transporte de oxígeno, y la biodegradabilidad del compuesto orgánico, que determina la velocidad y grado de la degradación.³

También es una prometedora técnica que se utiliza para estabilizar o eliminar contaminantes inorgánicos (cambio de estado de valencia, cambio en movilidad).¹²

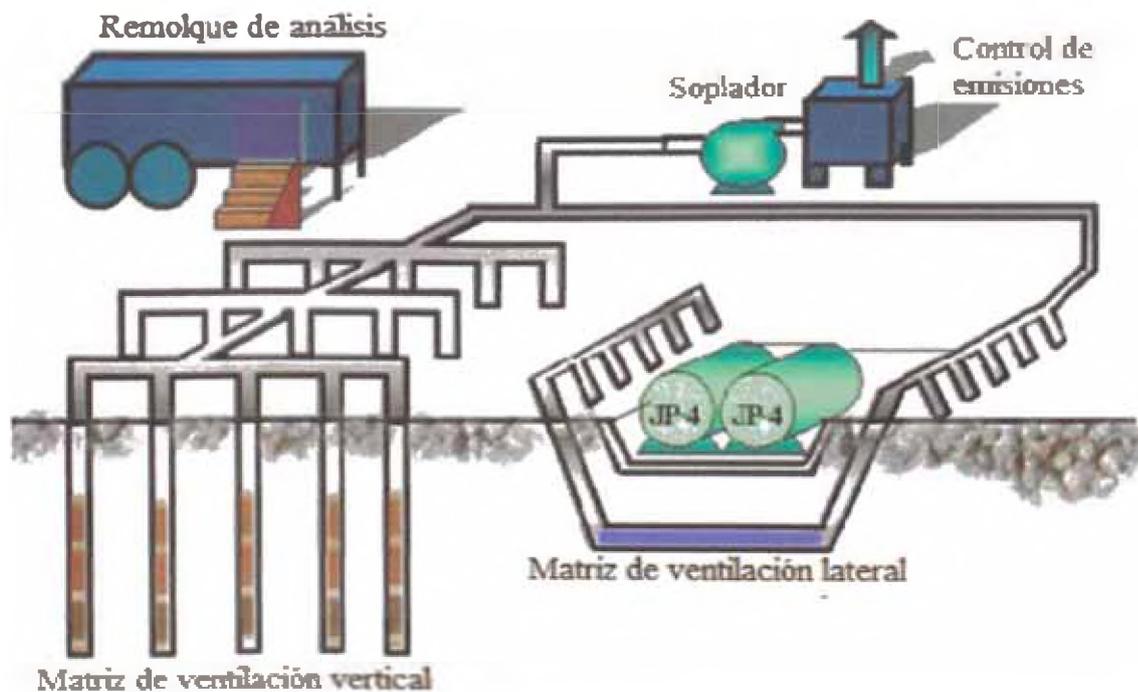


Figura N° 7. Proceso de *Bioventing*.¹²

E. LANDFARMING

Se trata de un tratamiento de recuperación biológica practicado en todo el mundo desde hace un siglo, que reduce la concentración de hidrocarburos del petróleo de peso mediano que no pueden ser eliminados por evaporación pero que sí pueden ser degradados por microorganismos. Generalmente, el suelo se excava y se extiende en una delgada capa (Figura N° 8) sobre la superficie del lugar donde se está realizando la recuperación y se estimula la actividad microbiana aeróbica mediante aireación y/o adición de nutrientes, minerales y agua. La aireación se consigue a través de labranza o arado del terreno. Es frecuente la adición de bacterias alóctonas degradadoras de hidrocarburos para acelerar el proceso y la estimulación de la actividad de los microorganismos incrementa la degradación de los productos de petróleo adsorbidos. Este tratamiento ha sido aplicado con resultados prometedores en estudios piloto para degradar el explosivo pero, dado que el TNT y sus derivados son solubles, su aplicación *in situ* requeriría un estricto control hidráulico del agua infiltrada. Este proceso requiere que el suelo esté bien mezclado para aumentar la superficie de contacto entre los compuestos orgánicos y los microorganismos, y suficientemente oxigenado para que se produzca la biodegradación aeróbica, pudiendo añadirse nuevos aportes de suelo con hidrocarburos para su degradación y el mantenimiento de la actividad biológica. Este tratamiento presenta una serie de limitaciones, generalmente relacionadas con parámetros que puedan desacelerar la actividad biológica durante la biodegradación.¹³

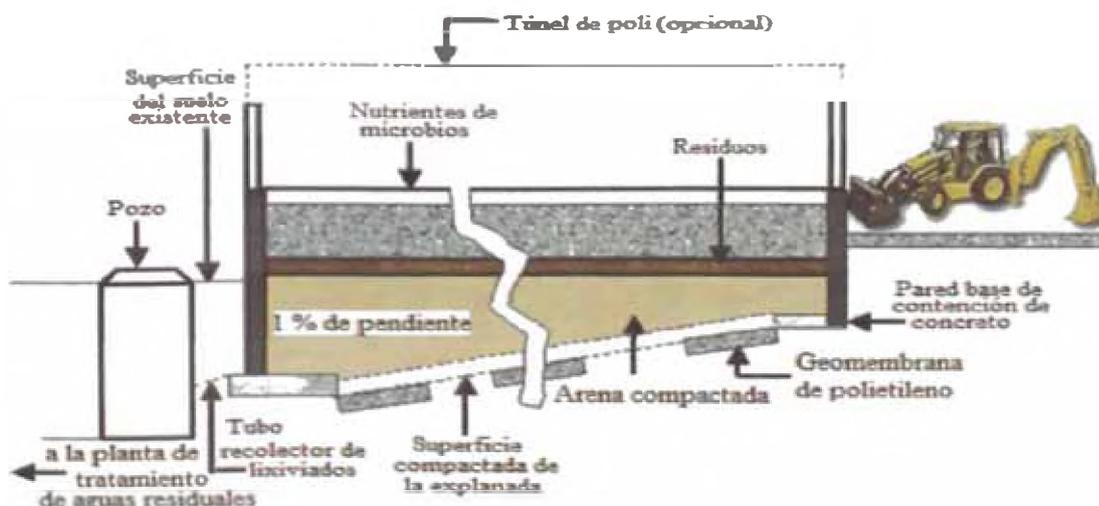


Figura N° 8. Proceso de *Landfarming*.¹³

F. BIOPILAS

El fundamento del biotratamiento es relativamente sencillo. Consiste en potenciar la biodegradación de los hidrocarburos, que de forma natural se produce en el suelo, como consecuencia de la existencia de microorganismos autóctonos (bacterias, hongos, levaduras, etc.) degradadores. Por lo tanto, para que el sistema tenga éxito hay que asegurar que los suelos de forma natural presentan un adecuado volumen de población bacteriana y que las condiciones ambientales dentro de la biopila son las adecuadas (humedad, temperatura entre 54 – 65 °C, pH, contenido en nutrientes, toxicidad, etc.).¹³

Los suelos contaminados con estos compuestos orgánicos son apilados en montones o pilas sucesivas y se estimula la actividad microbiana aerobia mediante aireación y adición de nutrientes, minerales y agua, obteniendo la degradación a través de la respiración microbiana (Figura N° 9). La aireación del material no se consigue arando el terreno sino forzando la circulación de aire mediante su inyección o extracción a través de conductos perforados emplazados dentro de la pila de material. Estas pilas se suelen cubrir para prevenir la escorrentía, la evaporación y la volatilización y para promover el calentamiento por el sol. El periodo de tratamiento de esta tecnología biológica es corto, puede durar desde unas pocas semanas a unos pocos meses y además de para compuestos del petróleo, también se puede utilizar para compuestos orgánicos volátiles halogenados y no halogenados, compuestos orgánicos semivolátiles y pesticidas.³

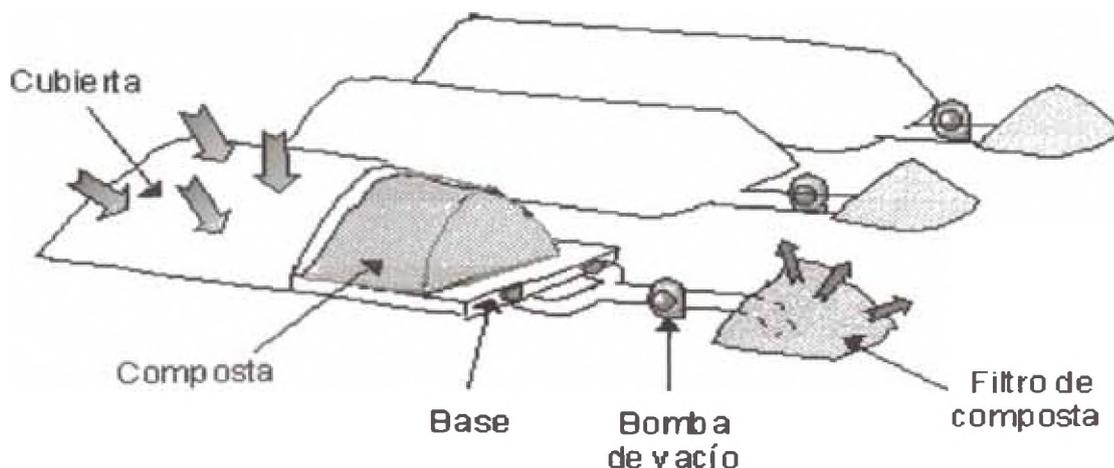


Figura N° 9. Tratamiento de suelos contaminados mediante Biopilas.¹³

G. COMPOSTAJE

El compostaje es un proceso biológico que consiste nuevamente en estimular la actividad biodegradadora, aerobia y anaerobia, de microorganismos indígenas bajo condiciones termofílicas que permita transformar compuestos orgánicos tóxicos en sustancias inocuas. Para ello, los suelos contaminados son excavados y mezclados con residuos animales y vegetales como abonos, estiércol, paja, trozos de madera, etc., que proporcionan una porosidad óptima y un balance adecuado de carbono y nitrógeno. El calor generado metabólicamente con este proceso es atrapado dentro de la matriz del compostaje, lo que da lugar a la elevación de la temperatura característica del compostaje. Una vez que se ha realizado la descomposición microbiana, se produce un efecto de enfriamiento debido al descenso de la actividad microbiana cuando todo el carbono orgánico presente ha sido utilizado (Figura N° 10). La eficacia del proceso biodegradador se consigue controlando parámetros como el contenido en oxígeno, humedad y temperatura. Este tratamiento se puede realizar sobre el terreno, con el material contaminado apilado y aireado con bombas de vacío, o en reactores. El compostaje termofílico aeróbico se ha visto que es eficaz para reducir la concentración de explosivos (TNT, RDX y HMX) hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos del petróleo, clorofenoles y pesticidas.³

Residuos orgánicos + O₂ – microorganismos → CO₂ + H₂O + Calor + Compostaje

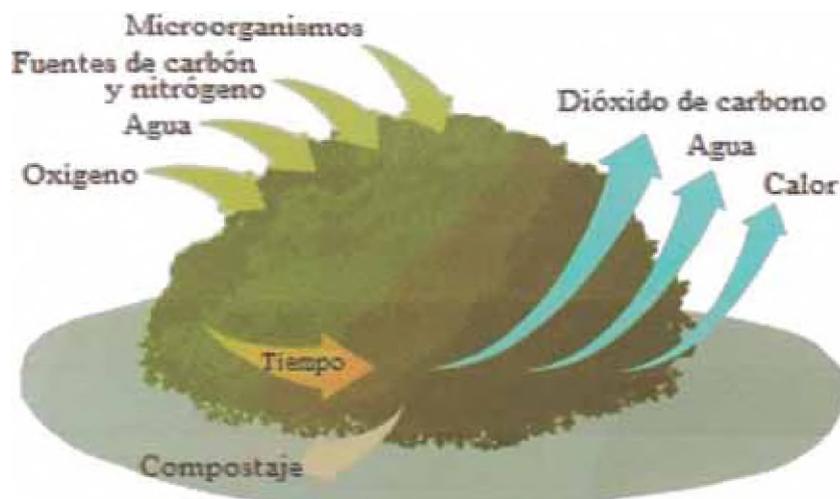


Figura N° 10. Tratamiento de compostaje.⁵

H. LODOS BIOLÓGICOS

Es otro tratamiento de biodegradación en el que el suelo contaminado es excavado, tamizado para eliminar los elementos gruesos y mezclado con agua y otros aditivos en un biorreactor controlado. La mezcla del lodo resultante mantiene a los sólidos en suspensión y a los microorganismos biodegradadores en contacto con los contaminantes (Figura N° 11). En estos biorreactores se controlan parámetros que pueden limitar el crecimiento microbiano en la naturaleza como la disponibilidad de sustratos, nutrientes y oxígeno, la temperatura, el pH y la humedad. Así mismo, el proceso de mezcla facilita la homogeneidad del material contaminado para evitar la concentración de los contaminantes en bolsadas. Además de procesos de biodegradación, también pueden actuar mecanismos de adsorción/desorción, disolución/precipitación, intercambio iónico, complejación, transferencia de oxígeno, volatilización y reducción del tamaño de partícula. Las tasas de biodegradación dentro de estos biorreactores son rápidas, a veces de menos de un mes. Se suelen añadir oxígeno y nutrientes, así como ácidos o álcalis para controlar el pH y microorganismos no indígenas si la población autóctona no es suficientemente activa. Cuando termina el proceso, el lodo es desecado mediante filtros, lechos secantes o centrifugas y el suelo tratado es eliminado. Este sistema ha resultado satisfactorio para recuperar suelos contaminados con explosivos, hidrocarburos del petróleo, petroquímicos, solventes, pesticidas, etc.¹⁴

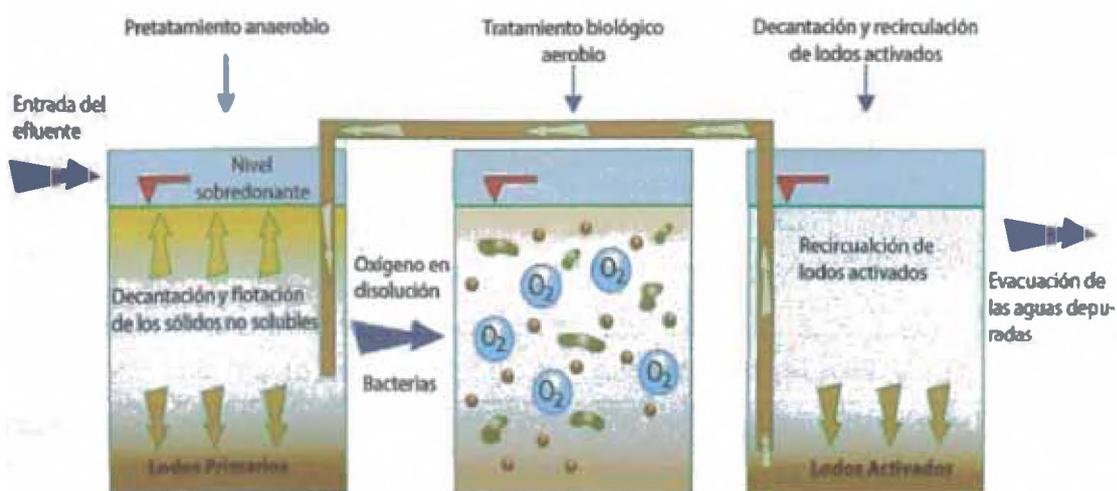


Figura N° 11. Esquema del sistema de biorrecuperación mediante lodos biológicos.¹⁴

3.2.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

A. INCINERACIÓN

Se trata de un tratamiento *ex situ* en el que los contaminantes son destruidos mediante el suministro de calor (Figura N° 12). El suelo se somete a elevadas temperaturas, alrededor de los 1000 °C, con el fin de oxidar y volatilizar los compuestos orgánicos contaminantes. Este proceso genera gases y cenizas residuales, orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos y sulfurados, compuestos oxigenados, compuestos aromáticos nitrogenados, etc.) e inorgánicos (metales pesados volátiles, CO₂, NO_x, SO_x) que deben ser depurados. Los hornos de combustión más utilizados emplean aire a alta velocidad (Circulating Bed Combustors y Fluidized Bed Combustors), infrarrojos (Infrared Combustors) y sistemas rotativos (Rotary kilns) (USEPA, 1998). Está indicado para recuperar suelos contaminados con explosivos y residuos peligrosos, particularmente hidrocarburos clorados, PCB y dioxinas, aunque su reutilización es muy limitada porque este tratamiento destruye la estructura del suelo.³

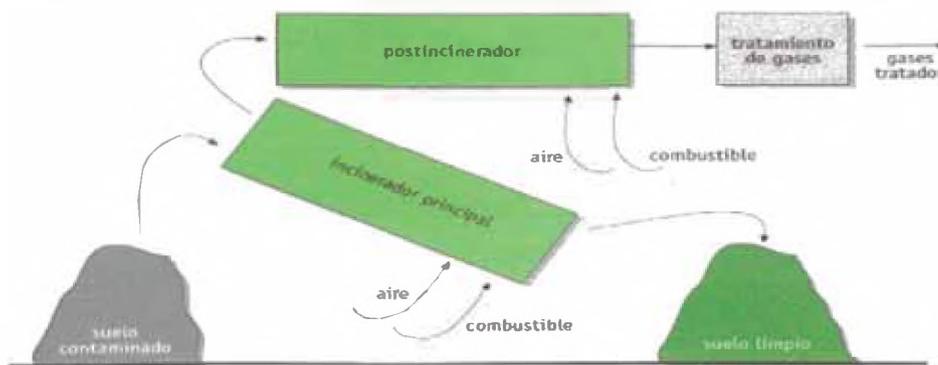


Figura N° 11. Esquema del proceso de incineración.³

B. DESORCIÓN TÉRMICA

Se trata de otro tratamiento térmico *ex situ* en el que se somete al suelo a unas temperaturas más bajas (90 – 320 °C, desorción térmica de baja temperatura; 320 – 560 °C, desorción térmica de alta temperatura) para conseguir la desorción en vez de la destrucción de los contaminantes que persigue la incineración (Figura N° 13). Las temperaturas empleadas

están elegidas para volatilizar contaminantes orgánicos pero no para oxidarlos. En concreto, durante la desorción térmica de baja temperatura, el suelo retiene sus propiedades físicas y sus componentes orgánicos, lo que hace posible que pueda conservar su capacidad para soportar futura actividad biológica. Mediante la desorción térmica de baja temperatura se pueden recuperar suelos contaminados con compuestos orgánicos volátiles no halogenados, combustibles y en algunos casos compuestos orgánicos semivolátiles. Mediante la desorción térmica de alta temperatura se pueden tratar las sustancias anteriores además de hidrocarburos aromáticos policíclicos, PCBs, pesticidas y metales pesados volátiles como el Hg y el Pb (USEPA, 1994).³

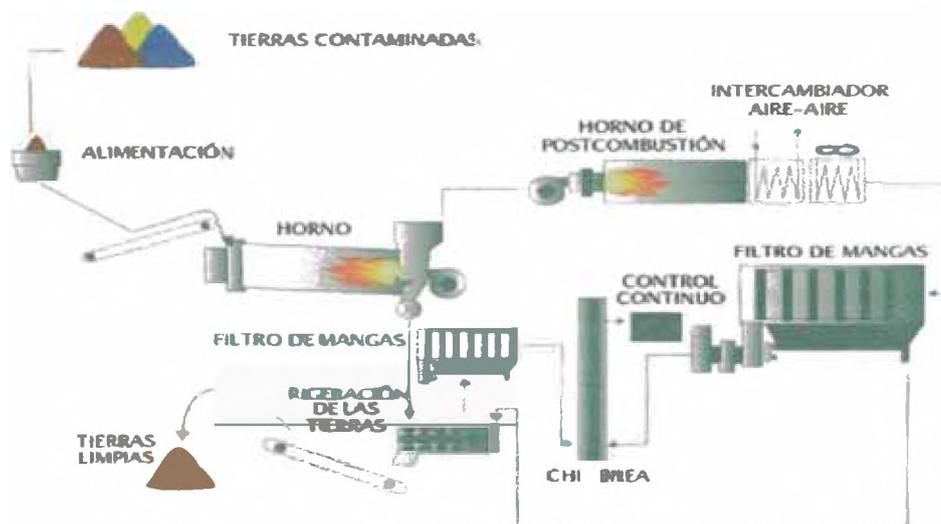


Figura N° 13. Proceso de Desorción Térmica.⁷

3.2.3. TRATAMIENTOS MIXTOS

A. EXTRACCIÓN MÚLTIPLE

Consiste en extraer simultáneamente *in situ*, mediante zanjas o pozos, sustancias contaminantes que estén presentes en el suelo en fase vapor (compuestos orgánicos volátiles), fase líquida (en disolución) y, especialmente, compuestos no acuosos en fase libre. De acuerdo con USACE (1999), la extracción puede ser: *dual*, con diferentes bombas a través de conductos separados; de dos fases, con una bomba en un solo conducto; o se puede emplear el *bioslurping*, una innovadora técnica de recuperación que permite la

extracción de LNAP ligeros a la superficie, junto con gases y pequeñas cantidades de agua. El *bioslurping* es una variante de la extracción de dos fases que combina el bombeo de vacío para eliminar los compuestos en fase libre junto con cierta cantidad de agua, la extracción del vapor del suelo que arrastra compuestos volátiles y el *bioventing*, facilitando la biorrecuperación aerobia de hidrocarburos. Se trata de una técnica que se puede aplicar en suelos de textura gruesa y fina y a profundidades del agua subterránea variables, de hasta más de 30 m, aunque es necesario que el material sea permeable, que tenga un contenido en humedad equilibrado (mucha humedad dificulta la permeabilidad del aire y disminuye su capacidad de transferir oxígeno, mientras que la escasa humedad puede dificultar la actividad microbiana) y que la temperatura no sea muy baja. Puede requerir el posterior tratamiento del agua y los gases extraídos.³

B. ATENUACIÓN NATURAL

La atenuación natural, también llamada recuperación pasiva o intrínseca, se está utilizando cada vez más dado que se trata de un método de recuperación de suelos y aguas contaminadas. No obstante, a pesar de que puede ser utilizado en lugares muy variados, raramente se suele aplicar de forma individual puesto que es un tratamiento mucho más lento que los que utilizan tecnologías ingenieriles. De acuerdo con la USEPA (1999), la atenuación natural consiste en utilizar procesos naturales para contener la propagación de la contaminación procedente de los vertidos químicos y reducir la concentración y la cantidad de los agentes tóxicos en las zonas contaminadas. Los procesos naturales que se invocan para la recuperación son biológicos, como la biodegradación aerobia, anaerobia y co – metabólica, y procesos fisico-químicos como la volatilización, dispersión, dilución, desintegración radioactiva, estabilización química y bioquímica, precipitación y sorción en partículas de materia orgánica y arcillas del suelo. El éxito de cada proceso de atenuación natural dependerá de las características geológicas, hidrológicas y microbiológicas de la zona afectada.

Las reacciones y transformaciones que tienen lugar durante los procesos abióticos dependen de las propiedades fisico-químicas del contaminante y del suelo y, tanto para

sustancias inorgánicas como orgánicas, incluyen reacciones de hidrólisis y oxidación-reducción, formación de dobles enlaces y de hidrohalogenación. Además de la biodegradación de compuestos orgánicos, los microorganismos pueden influir en la sorción de compuestos orgánicos y metales en suelos y sus productos pueden incluso actuar como quelantes de metales en suelos contaminados. La atenuación natural se aplica principalmente para tratar compuestos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) y más recientemente hidrocarburos clorados.³

3.2.4. TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS

A. EXTRACCIÓN

Son técnicas típicamente aplicadas *in situ* que tienen como objetivo separar los contaminantes del suelo para su posterior tratamiento depurador. Son tratamientos sencillos que requieren que los suelos sean permeables y que las sustancias contaminantes tengan suficiente movilidad y no estén altamente adsorbidas en el suelo. Según con qué elementos se realice la extracción, se habla de:

1. EXTRACCIÓN DE AIRE

Se emplea para extraer los contaminantes adsorbidos en las partículas de suelos no saturados mediante su volatilización o evaporación a través de pozos de extracción verticales y/u horizontales que conducen el aire con los contaminantes a la superficie.

Allí, pueden ser tratados en plantas especializadas (generalmente adsorbidos a carbono) o ser degradados en la atmósfera de forma natural. La volatilización de los contaminantes también se puede ver favorecida por prácticas como el arado, y el riego puede contribuir a la solubilización y desorción de contaminantes que pueden ser arrastrados a la superficie por evaporación (Figura N° 14). Esta técnica está indicada para suelos contaminados con sustancias volátiles y semivolátiles como hidrocarburos ligeros derivados del petróleo, algunos disolventes no clorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos ligeros y

compuestos organoclorados volátiles. Sin embargo, no se recomienda para hidrocarburos pesados derivados del petróleo, PCBs, dioxinas o metales. A veces se puede aumentar el rendimiento de este tratamiento estimulando la extracción de aire con temperatura, generalmente mediante la inyección de aire caliente.³

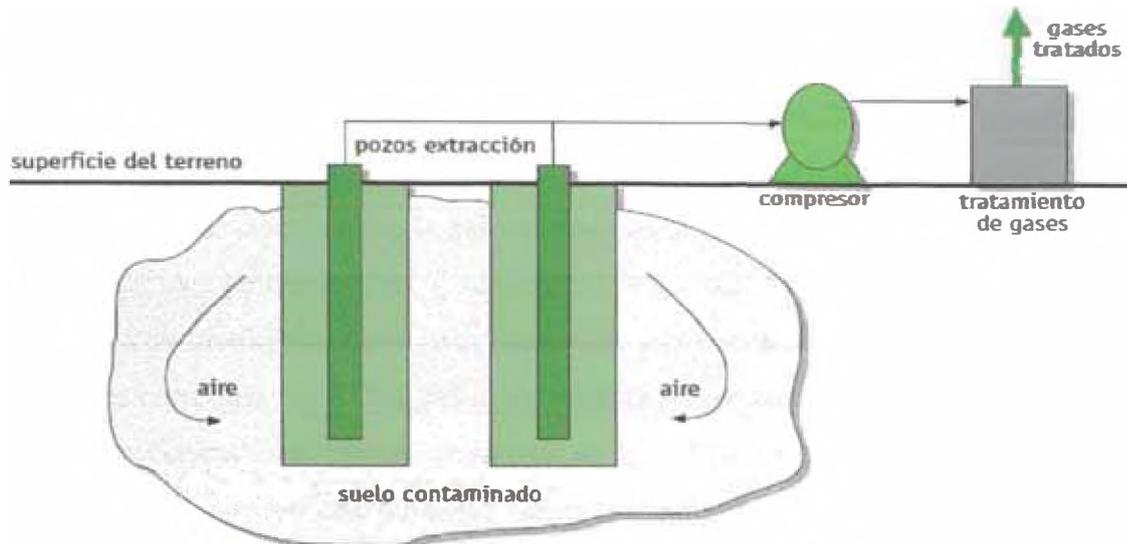


Figura N° 14. Proceso de extracción de aire.³

2. EXTRACCIÓN DE AGUA

Es una técnica empleada principalmente para acuíferos contaminados que consiste en extraer el agua contaminada del suelo y del subsuelo, tanto de la zona saturada como de la zona no saturada. Cuando se trata la zona saturada, el agua es bombeada a la superficie para su posterior tratamiento, conocido con el término de *Pump & Treat*. Cuando se busca actuar sobre la zona no saturada, normalmente se hace una inyección previa de agua, por gravedad o a presión, que arrastre y lave los elementos contaminantes del suelo y que los almacene en la zona saturada para ser posteriormente bombeada a la superficie. Esta inyección de agua se puede ver reforzada con la adición de disolventes o compuestos químicos que puedan favorecer la desorción de los contaminantes del suelo como tensoactivos, para eliminar compuestos orgánicos de baja solubilidad; hidróxido sódico, para disolver la materia orgánica del suelo; solventes solubles en agua como el metanol; sustitución de cationes tóxicos por cationes no tóxicos; agentes complejantes como el EDTA; ácidos y bases, que desorben metales y algunos compuestos orgánicos y sales; y agentes reductores

y oxidantes que incrementan la movilidad de los contaminantes. De esta forma, el tipo de suelo, su pH, la capacidad de intercambio catiónico, el tamaño de partícula, la permeabilidad, etc., son parámetros que determinan la eficacia de la desorción. Normalmente, los sistemas de *Pump & Treat* se utilizan para aguas subterráneas contaminadas con compuestos orgánicos volátiles y semi volátiles, combustibles y metales. Dependiendo del terreno, del tipo de contaminación y de la recuperación que se quiera realizar, la extracción de agua se puede llevar a cabo mediante pozos, a los que se les acopla un sistema de bombeo para extraer grandes caudales; drenes, que permiten una mayor superficie de contacto con la zona contaminada y que son empleados especialmente en terrenos de baja permeabilidad; y zanjas de drenaje, también utilizadas en terrenos poco permeables, con niveles freáticos poco profundos y extracción de caudales más pequeños. En cualquier caso, una vez tratada, el agua extraída puede ser parcialmente re-infiltrada en el suelo para contrarrestar efectos negativos de la extracción como la elevada bajada del nivel freático, el posible asentamiento del suelo, ecosistemas dañados por pérdida de humedad, etc. Este tratamiento es muy común pero no es el más eficiente puesto que no es aplicable en terrenos fracturados o suelos arcillosos, el agua no se descontamina totalmente para su consumo humano y presenta limitaciones por el tiempo de ejecución.³

3. EXTRACCIÓN DE FASE LIBRE

Se aplica en suelos contaminados con hidrocarburos en fase libre, situados por encima del nivel freático. Normalmente se extraen mediante pozos verticales a los que fluye el contaminante, a profundidades del nivel freático superiores a 80 m, y que pueden extraer sólo la fase libre, la fase libre y agua simultáneamente, o una mezcla de ambos. Los equipos que extraen únicamente fase libre utilizan generalmente bombas de skimmer (bomba de aire), situadas a una profundidad que se corresponda con la interfase agua-fase libre, con un filtro en su interior que facilita el paso selectivo de sustancias orgánicas en función de su densidad. Los skimmers que separan hidrocarburos ligeros funcionan con espesores de la interfase agua-fase libre muy pequeños, mientras que los skimmers utilizados para separar hidrocarburos pesados requieren un espesor mínimo de 3 cm. Los sistemas de bombeo dual extraen el agua y la fase libre separadamente mediante dos

bombas diferentes situadas a distintas profundidades del pozo, de forma que la bomba que extrae el agua debe emplazarse por debajo de la interfase agua-fase libre y la bomba que extrae la fase libre por encima. La extracción de fluidos totales, que extrae una mezcla de agua y fase libre en casos de homogeneización del contaminante con el agua o de espesores muy pequeños de la fase libre en suelos poco permeables, utiliza una única instalación de bombeo, bien sumergida o bien bombas de vacío instaladas en superficie. Esta extracción requiere la posterior separación de las dos fases.

Otra técnica que permite recuperar la fase libre en zonas poco profundas o donde la construcción de pozos presenta dificultad consiste en la excavación de una zanja. Generalmente se emplaza a una cota más baja que la de la zona contaminada, a la que fluye la mezcla de agua y fase libre y donde se realiza un bombeo dual de ambas fases por separado o conjunto, que requiere su posterior separación. Esta metodología debe tener en cuenta la presencia de compuestos orgánicos volátiles susceptibles de contaminar la atmósfera, que deberían ser extraídos por aire como paso previo al bombeo. La fase libre extraída con esta técnica puede ser recuperada como hidrocarburo y reutilizarse en refinerías o como combustible siempre y cuando tenga la calidad suficiente. Extracción de fases densas algunos contaminantes como los disolventes clorados, algunos PCBs, fenantreno, naftaleno y los fenoles son más densos que el agua y se acumulan por debajo del nivel freático, en la zona de contacto con los materiales menos permeables subyacentes. Estas sustancias, poco solubles y difíciles de degradar, pueden generar plumas de contaminación que ocupan grandes volúmenes. Su extracción se realiza a través de pozos, a veces inyectando disolventes en la zona contaminada que favorezcan la circulación de los contaminantes hacia el pozo, y dependiendo del método de extracción pueden ser extraídas en solitario con bombas de skimmer, mezcladas con el agua (con la consiguiente disminución del rendimiento de la extracción), o por bombeo dual de ambas fases por separado. Como aspecto negativo, el bombeo de estos compuestos densos está asociado con elevados consumos energéticos.³

Extracción con disolventes y ácidos

Este tratamiento, aplicado *ex situ*, se basa en la extracción de los contaminantes mediante la mezcla en un tanque del suelo con un disolvente orgánico como acetona, hexano, metanol, éter dimetilico y trietilamina. El disolvente orgánico arrastra los contaminantes y se separa del suelo por evaporación, y mediante la adición de nuevos disolventes o destilación los contaminantes se eliminan para que el disolvente orgánico empleado pueda ser reutilizado. A su vez, el suelo tratado se lava para arrastrar cualquier resto que pueda quedar del disolvente. Con esta técnica se obtienen muy buenos resultados para eliminar compuestos orgánicos como PCBs, COVs, disolventes halogenados, hidrocarburos derivados del petróleo y compuestos organometálicos, aunque se debe tener en cuenta la posible toxicidad del disolvente empleado y los residuos de su posterior tratamiento para ser reutilizado. De igual forma se utiliza el ácido clorhídrico para extraer metales pesados de suelos contaminados. El suelo, previamente tamizado para eliminar las gravas, se mezcla con el ácido y cuando finaliza el tiempo de extracción, el suelo se lava con agua para eliminar los restos de ácido y metales. La solución extractante se puede reutilizar usando agentes precipitantes de metales como el hidróxido sódico o cal. Después del tratamiento, se debe neutralizar cualquier resto de ácido en el suelo con la adición de cal o fertilizantes (USEPA, 1990).³

B. LAVADO

El lavado de suelos es un tratamiento generalmente *ex situ* en el que el suelo excavado es previamente separado físicamente por tamizado, densidad o gravedad para eliminar las partículas de grava más gruesas, con poca capacidad de adsorción, de la fracción fina y seguidamente lavado con extractantes químicos que permitan desorber y solubilizar los contaminantes (Figura N° 15). Después del tratamiento químico, el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar los contaminantes y agentes extractantes residuales y se devuelve a su lugar de origen. La eficacia de esta técnica depende del grado de adsorción del contaminante, controlado por una serie de propiedades del suelo como el pH, la textura, la capacidad de intercambio catiónico, la mineralogía o el contenido en materia orgánica y

otros factores como el tiempo que hace que el suelo está contaminado o la presencia de otros elementos tóxicos.

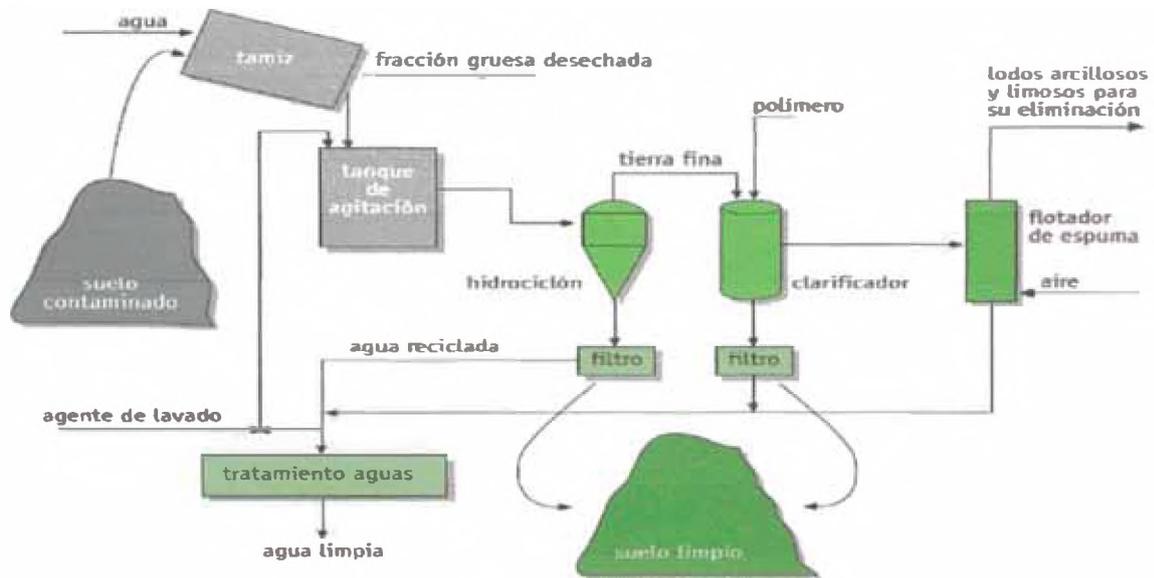
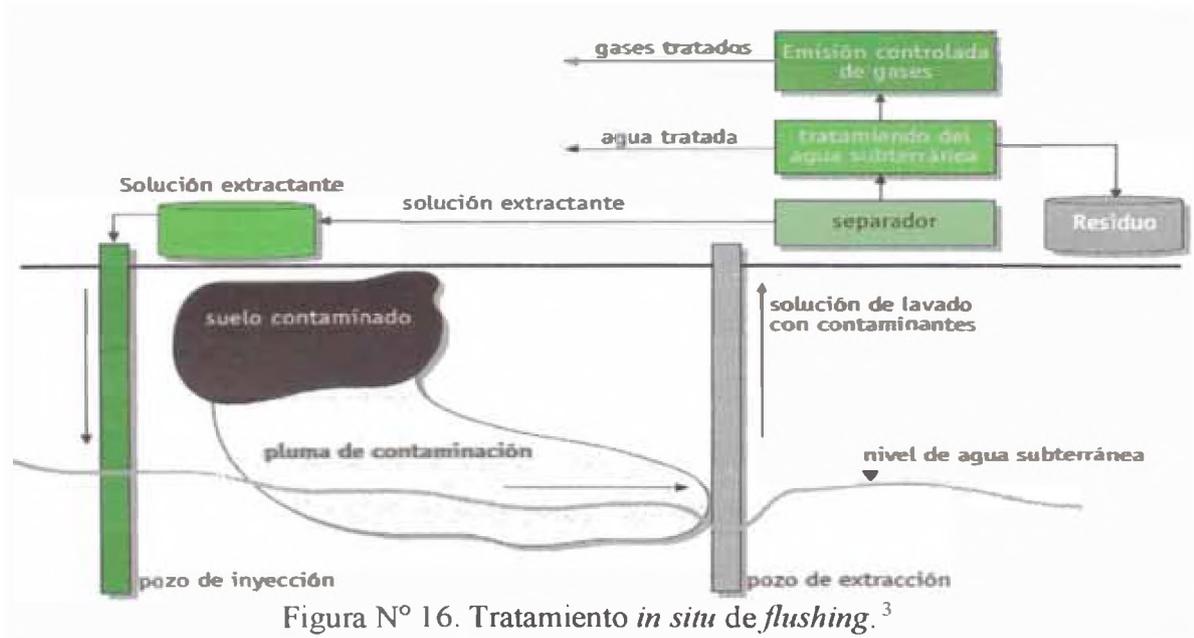


Figura N° 15. Proceso de lavado de suelos.³

El lavado de suelos se utiliza fundamentalmente para suelos contaminados con compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo y sustancias inorgánicas como cianuros y metales pesados, y es menos eficaz para tratar compuestos orgánicos volátiles y pesticidas. Las sustancias extractantes utilizadas pueden ser ácidos, bases, agentes quelantes, alcoholes, surfactantes y otros aditivos como sales. Se ha visto que agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido cítrico y el ácido nitrilotriacético (NTA), y otros ácidos como el ácido clorhídrico son eficaces a la hora de eliminar Cu, Pb y Zn de suelos contaminados. Asimismo, los surfactantes (compuestos con una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica de naturaleza catiónica, aniónica y biológica) son eficaces a la hora de separar los compuestos no acuosos de fase líquida del agua y compuestos derivados del petróleo.³

C. FLUSHING

El *flushing* es un tratamiento *in situ* que consiste en inundar los suelos contaminados con una solución que transporte los contaminantes a una zona determinada y localizada donde puedan ser eliminados. Así, los contaminantes son extraídos del suelo haciéndole pasar agua u otras soluciones acuosas mediante un sistema de inyección o infiltración. El agua subterránea y los fluidos extractantes se capturan y bombean a la superficie utilizando pozos de extracción, donde son tratados y, en ocasiones, reciclados (Figura N° 16). El *flushing* se aplica a todo tipo de contaminantes, especialmente a compuestos inorgánicos incluidos los elementos radioactivos, y se suele combinar con otros tratamientos como la biodegradación y el *pump & treat*. Asimismo, es difícil de aplicar en suelos de baja permeabilidad o ricos en elementos finos y requiere una vigilancia estrecha para impedir que los contaminantes migren en otra dirección distinta a la deseada.



D. ADICIÓN DE ENMIENDAS

Los suelos contaminados por sales o metales pesados pueden también recuperarse *in situ* añadiéndoles sustancias orgánicas e inorgánicas y mezclándolas con los horizontes del suelo para transformar los contaminantes. Entre las estrategias de descontaminación de

suelos salinos está la adición de compuestos químicos (o la utilización de agua de riego) que contengan Ca para que sustituya al Na y el empleo de residuos orgánicos. Está demostrado que la adición de materia orgánica a suelos salinos puede acelerar el lavado de Na, disminuir el porcentaje de sodio intercambiable y la conductividad eléctrica e incrementar la infiltración de agua, la capacidad de retención de agua, la estabilidad estructural, la biomasa del suelo y diversas actividades enzimáticas. Por otro lado, la adición de carbonatos, zeolitas, fosfatos, minerales de hierro, bentonitas, hidróxido cálcico, *compost* o levaduras también ha sido empleada a la hora de inmovilizar y reducir la biodisponibilidad de metales tóxicos como el Pb, U, As, Zn, Ni, Sr, Cu y Cd. Los mecanismos de secuestro de metales en suelos por estas enmiendas no se conocen por completo. Aunque los experimentos en campo indican la eficacia de estos tratamientos de inmovilización *in situ*, existen dudas sobre si estos mecanismos de recuperación son permanentes o reversibles en el tiempo. Si el tratamiento *in situ* induce su efecto a través de un cambio de pH, dando lugar a una mayor precipitación o adsorción, entonces una reacidificación del suelo podría aumentar de nuevo la biodisponibilidad de los metales y su toxicidad. Sin embargo, si las enmiendas promueven el secuestro de metales en formas no lábiles en suelo, atrapados en las estructuras de las arcillas o complejados por enlaces covalentes, entonces la inmovilización de los metales puede ser mucho más duradera.³

E. BARRERAS PERMEABLES ACTIVAS

Esta novedosa técnica desarrollada en la última década, se basa en la instalación *in situ* de una pantalla perpendicular al flujo de la pluma de contaminación a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada y cuyo material de relleno puede adsorber, precipitar o degradar biótica o abióticamente los contaminantes. Las barreras que con más éxito se han aplicado hasta el momento son las rellenadas con elementos metálicos de valencia cero (Figura N° 17) como el hierro para la degradación abiótica mediante procesos de oxidación-reducción de disolventes clorados como el tricloroetano o tetracloroetano, metales traza y radioactivos y contaminantes inorgánicos como nitratos y sulfatos. Otras barreras favorecen la actividad de los microorganismos del suelo para biodegradar compuestos orgánicos tóxicos, empleando mezclas de nutrientes y substratos, en ocasiones

combinadas con barreras hidráulicas que dirijan el flujo subterráneo. La adsorción de contaminantes se puede conseguir utilizando barreras de carbón activo o arcillas y también se ha observado la precipitación de contaminantes inorgánicos como el fósforo P en medios eutrofizados y plomo Pb utilizando pantallas de calcita.³

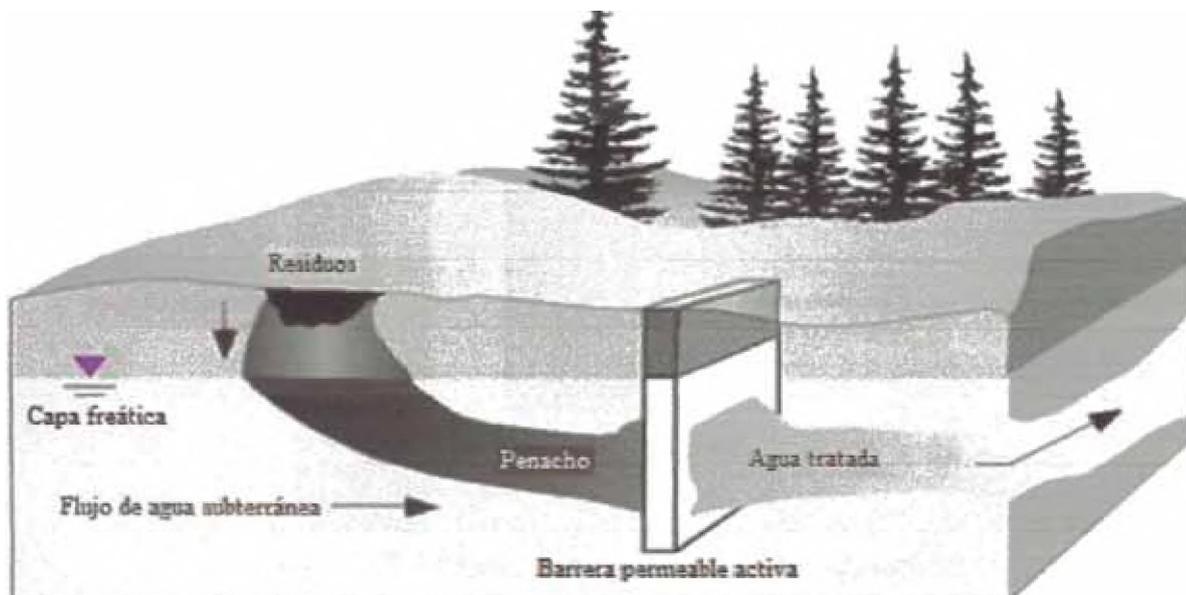


Figura N°17. Barrera permeable activa para eliminar metales tóxicos del agua subterránea.¹⁰

F. INYECCIÓN DE AIRE COMPRIMIDO

Tiene como objetivo separar los contaminantes disueltos en el agua en forma de vapor. La inyección *in situ* de aire comprimido a través de pozos volatiliza los contaminantes disueltos en el agua subterránea y provoca su desplazamiento en forma de vapor hacia la zona no saturada, promoviendo también la biodegradación al aumentar las concentraciones subsuperficiales de oxígeno. Posteriormente, el aire contaminado que migra a la zona no saturada debe ser extraído y depurado en superficie, generalmente con filtros de carbón activo (Figura N° 18). Al igual que en el caso de la extracción de aire, esta técnica está indicada para tratar suelos y aguas subterráneas contaminadas con solventes clorados, sustancias volátiles y semivolátiles de bajo peso molecular como xileno, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, tricloroetano, cloruro de metilo, etc. Para aplicar esta técnica es necesario eliminar la fase libre antes de extraer el aire y no es operativa en acuíferos

confinados, donde los contaminantes no pueden desplazarse hacia la zona no saturada. Con objeto de facilitar el movimiento del aire inyectado, el suelo debe ser suficientemente permeable y poco humectado y presenta el inconveniente de su elevado consumo energético.³

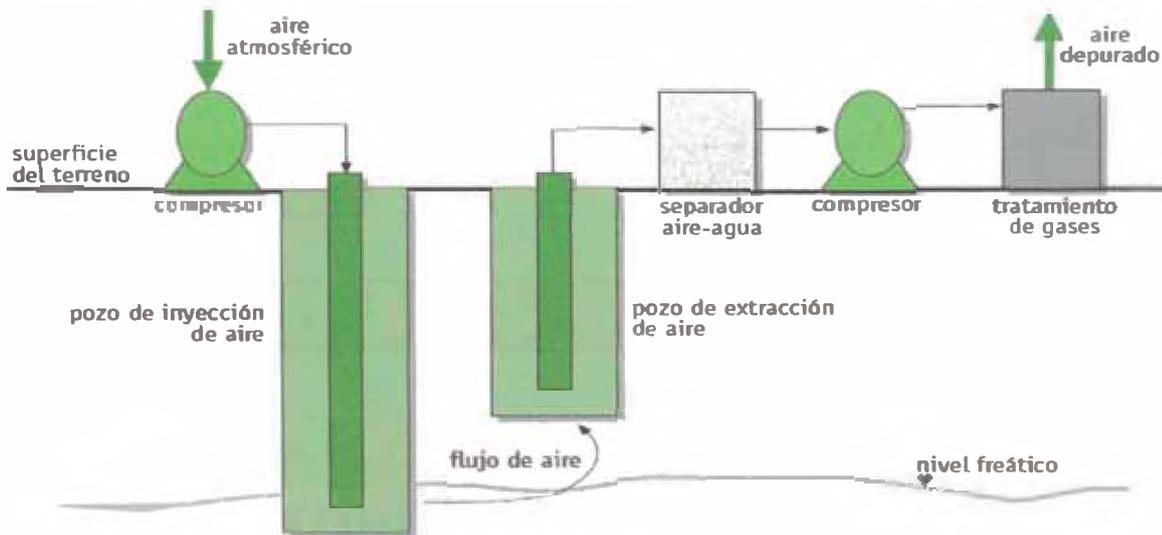


Figura N° 18. Proceso de inyección de aire comprimido.³

G. ELECTORREMEDIACIÓN

La remediación electrocinética o electrorremediación se verá en la parte 4.

**PARTE 4. TEORÍA DE ELECTROKINÉTICA
APLICADA A LA REMEDIACION
DE SUELOS.**

4.1. INTRODUCCIÓN

La actividad minera ha sido un factor primordial en el desarrollo económico del Perú desde la época colonial hasta nuestros días. Sin embargo, el desarrollo de esta industria ha estado ligado a la producción de diferentes tipos de residuos. Algunos residuos son producto de la trituración y molienda del mineral, una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos. Consecuentemente, estos pueden contener cantidades variables de sulfuros, minerales de concentrados y residuos de los reactivos utilizados en el proceso de beneficio. Los sulfuros metálicos de los residuos al estar expuestos a la intemperie pueden oxidarse y liberar metales y metaloides tóxicos en el proceso conocido como drenaje ácido de minas, produciendo aguas con un bajo pH y elevadas concentraciones de sulfatos. La exposición no controlada a las condiciones climáticas prevalecientes en el sitio de disposición, puede dar lugar a una dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial), o bien una alteración de los residuos con la consecuente movilidad química (disolución y transporte en medio acuoso) de elementos potencialmente tóxicos. Para el tratamiento de estos sitios contaminados en las últimas décadas se han propuesto diversas tecnologías, que dependen además de los factores específicos del sitio y de las propiedades fisicoquímicas del contaminante. Los tipos de tratamiento se divide en tres grupos, biológico, fisicoquímicos y térmicos. Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética (Figura N° 19) también conocida como electrorremediación, es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e iónicos, de suelos, lodos y sedimentos, con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones).¹⁴

La primera demostración exitosa del uso de la electrocinética para la remediación de suelos se realizó en Holanda en 1986 (Van Cauwenberghe). En 1993, Ralofi describió un proyecto llamado *Lasagna*, que combina un proceso biológico y uno electroosmótico, en donde capas alternas de bifenilos policlorados (PCB) se degradaron por acción microbiana. Una vez que los PCB se fragmentaron en moléculas más pequeñas, se aplicó electroósmosis para transportar las moléculas hasta un sitio de tratamiento. Actualmente existen algunas

aplicaciones comerciales de electrorremediación, desarrolladas en los Estados Unidos. Se han llevado a cabo pruebas de demostración a escala piloto e industrial por varias instituciones: la Universidad Estatal de Luisiana, *Electrokinetics Inc.*, *Geokinetics Internacional Inc.* y por el Instituto *Batelle Memorial*. La corporación *Geokinetics* ha demostrado con éxito su proceso de remediación electrocinética *in situ* a través de cinco estudios de campo en Europa (USEPA 1996).

En 1996, el programa DoDs de investigación innovadora de negocios y *Electrokinetics Inc.*, desarrollaron un estudio demostrativo completo para extraer Pb de un campo de la armada de los Estados Unidos, en Luisiana. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) evaluó los resultados de la prueba, encontrando una disminución significativa en la concentración de Pb (de ~ 4500 mg/kg a 300 mg/kg) en 30 semanas (USEPA 1996).

Tecnologías innovadoras. Son tecnologías de tratamiento alternativas, cuyo número reducido de aplicaciones limita la información acerca de datos relativos a desempeño. En general, una tecnología es considerada innovadora cuando sus aplicaciones a gran escala son limitadas. La aplicación de este tipo de tecnologías nació como resultado de la observación de que los humedales (*wetlands*) removían, de manera natural, metales contenidos en aguas. Este tipo de tecnologías tiene gran potencial para la remediación de suelos de manera más efectiva en cuanto a costos y a su desempeño. Las tecnologías innovadoras en los Estados Unidos representan cerca del 20 % de todas las tecnologías usadas para la remediación de suelos, siendo la más frecuentemente aplicada la biorremediación (11 % del total), seguida por la inundación de suelos (2 %) y el tratamiento químico (2 %). La fitorremediación es una tecnología innovadora, con relativamente pocas pero crecientes aplicaciones.¹⁵

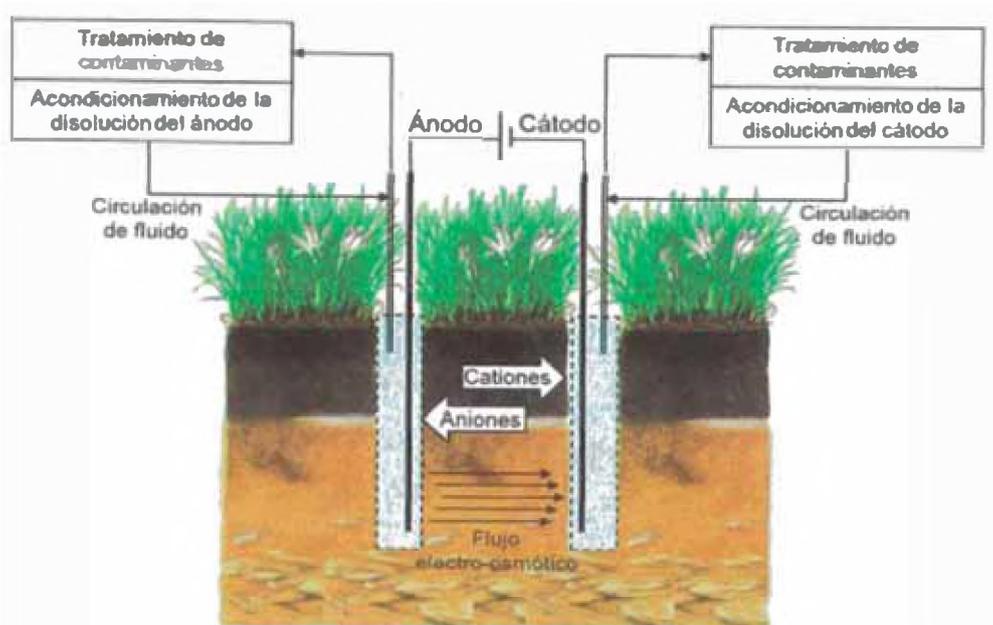


Figura N°19. Esquema de aplicación de la tecnología de remediación electrocinética. ¹⁵

4.2. CONCEPTOS BÁSICOS

Electrocinética, rama de la electricidad relacionada con el movimiento de las cargas eléctricas y magnéticas que actúan sobre ellas, nace con el fecundo invento de la pila voltaica y se complementa con el importante descubrimiento de los fenómenos electromagnéticos.

La electrorremediación, involucra la aplicación de un campo eléctrico en una matriz porosa que generalmente se encuentra saturada con agua o algún electrolito de interés, como es el caso de los ácidos orgánicos que presentan ciertas ventajas para este tipo de procesos. Como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico, se generan principalmente tres fenómenos electrocinéticos (Fig.20), estos son:

Electroósmosis, que representa el movimiento del líquido con respecto a las superficies sólidas inducido por el campo eléctrico. Esto se produce debido a que en las superficies no equilibradas de las partículas del suelo predominan las cargas negativas, y atraen al líquido hacia el cátodo, que se comporta como un gran catión.

Electromigración, es el mecanismo primario de la remediación, también llamado migración iónica, es el movimiento de especies iónicas disueltas, que están presentes en el fluido del poro, debido a la influencia de un campo eléctrico.

Electroforesis, corresponde al desplazamiento de partículas coloidales cargadas en suspensión en un líquido. Tiene una importancia muy inferior a la de los dos fenómenos anteriores.

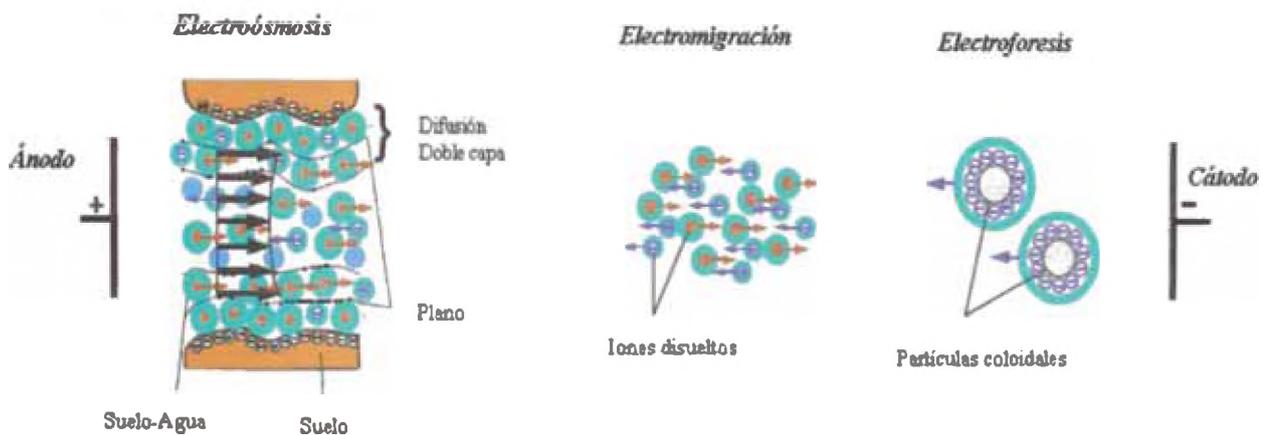


Figura N° 20. Principales fenómenos que se presentan en el suelo debido a la aplicación de campo eléctrico.²⁰

El conjunto de estos mecanismos provoca el desplazamiento de los contaminantes bajo la acción del campo eléctrico. Los cationes van hacia el cátodo mientras que los aniones lo hacen hacia el ánodo, y ambos son extraídos posteriormente. El procedimiento tiene la ventaja de que apenas si resulta influenciado por la textura o la permeabilidad del suelo, factores limitantes de otras técnicas.

La técnica resulta de aplicación, con buenos resultados, en el caso de suelos con altos contenidos en metales pesados (Cu, Zn, Pb y As), así como en el caso de la contaminación por compuestos orgánicos.

Los pasos de transformación del contaminante dependen de las especies químicas y de las condiciones del medio ambiente. No obstante, la mayoría de los contaminantes puede transformarse a algunas de sus especies solubles. En el proceso de electrorremediación el

ambiente ácido en el ánodo favorece la desorción y disolución de metal, algunos iones pueden existir como cationes o como complejos aniónicos, sin embargo el ambiente generado al cátodo puede impedir la solubilización de los contaminantes que contengan iones metálicos.¹

4.3. PRINCIPIO DEL MÉTODO

La electroremediación es una tecnología para restaurar suelos contaminados basado en la generación de un campo eléctrico a partir de imponer corriente directa. Para la aplicación de una diferencia de potencial, o una corriente directa, se requiere el empleo de electrodos (ánodo y cátodo), los cuales son colocados en pozos excavados en el suelo, usualmente estos se humectan con un electrolito para mejorar las condiciones de conducción del campo eléctrico. La acción del electrolito permite transportar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. Al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento (Fig.21).¹⁵

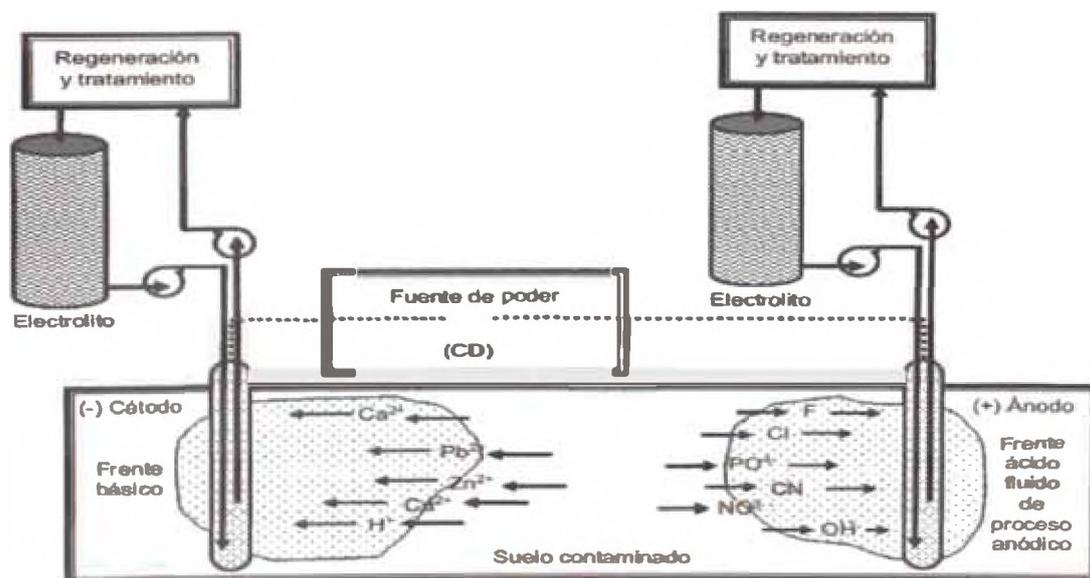


Figura N° 21. Esquema básico del proceso de electroremediación, las especies iónicas migran por la acción del campo eléctrico. El Frente ácido se forma en el ánodo y migra hacia el cátodo.

4.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELECTORREMEDIACIÓN

De los párrafos anteriores se podría asumir que la electrorremediación es una técnica que aparenta ser sencilla, sin embargo existen varios factores fisicoquímicos que influyen en el transporte de los contaminantes, y por ende en una efectiva remediación del suelo contaminado; los factores de mayor importancia se explican a continuación.¹⁶

A. Potencial de Hidrógeno (pH)

Los cambios de pH promueven reacciones de los metales con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural, este factor regula la movilidad de los contaminantes en el proceso de electrorremediación. La hidrólisis del agua produce una disociación que genera iones hidrógeno (H^+) en el ánodo e iones hidroxilo (OH^-) en el cátodo, liberando oxígeno e hidrógeno respectivamente (Ec. 1 y 2).



Reacción de hidrólisis que genera iones de hidrógeno en el ánodo



Reacción de hidrólisis que genera iones hidroxilo en el cátodo

E° : Diferencia de potencial estándar en el electrodo.

La disociación genera un pH ácido cerca del ánodo y alcalino cerca del cátodo. Debido a la mayor movilidad del ión H^+ sobre el ion OH^- , el frente ácido viaja con mayor velocidad y por lo tanto el flujo electroosmótico se dirige preferencialmente hacia el cátodo. En el caso de existir metales adsorbidos, estos son solubilizados por el frente ácido y transportados hacia el cátodo. Cuando no se aplica lavado en los pozos, el frente alcalino penetrará a una velocidad menor a la del frente ácido y cuando ambos frentes se encuentran, se genera una zona en donde el pH cambia bruscamente (zona de transición), dando como resultado una frontera con un marcado cambio de pH (de 2 a 13 en menos de 0,5 cm), en esta zona los contaminantes se acumulan debido a que frecuentemente precipitan como hidróxidos

metálicos. Después de un tiempo, se observa que el suelo se acidifica, excepto en la región cercana al cátodo. Existiendo algunas excepciones cuando: (i) el suelo es muy alcalino, (ii) cuando existen sustancias amortiguadoras como fosfatos y carbonatos, y (iii) cuando los electrodos están hechos de materiales reactivos (electrodos de hierro). Una remoción exitosa dependerá de mantener el contaminante inorgánico en solución evitando los cambios súbitos de pH; en el caso de algunos contaminantes orgánicos (como ácidos y fenoles, entre otros) las condiciones óptimas de remoción serán aquellas en las que el pH logra desplazar el equilibrio de disociación de la sustancia hacia la forma disociada.

B. CONTENIDO DE AGUA

El movimiento del electrolito por electroósmosis es función del contenido de agua; por lo tanto, el grado de saturación del suelo es un factor indispensable para llevar a cabo el proceso electrocinético. Una distribución irregular de humedad en el suelo contaminado puede observarse durante la electroremediación, ya que el electrolito se mueve hacia uno de los electrodos, incrementando la humedad en este y disminuyéndola en el electrodo contrario. Esta disminución está asociada con el desarrollo de pozos de presión negativos, variaciones en el pH y por lo tanto en la fuerza del campo eléctrico, lo cual resulta en tasas de flujo electroosmótico irregulares. Por tanto es necesario mantener una humedad adecuada agregando electrolito a la misma tasa electroosmótica a la que es drenado del sistema. Por otro lado, un contenido bajo de agua puede generar la sequedad del suelo, debido a efectos de calentamiento o al desarrollo de algunas reacciones químicas exotérmicas.

C. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica es diferente para cada tipo de suelo, está definida como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica. Para conocer la conductividad eléctrica de un suelo, es necesario ponerlo en suspensión acuosa y medirla con un conductímetro. La medida obtenida (Siemens) es el inverso de la resistencia a la conducción por centímetro de material, la cual tiene una relación empírica con la

concentración de iones capaces de conducir la electricidad en solución acuosa ($1\mu\text{S}/\text{cm} \approx 0.52$ a 0.64 ppm de sales, ASTM 1994). En electroremediación, los cambios de pH del suelo modifican la conductividad global del medio por lo que se forman perfiles de voltaje. En algunos experimentos con suelos industriales contaminados, la conductividad del suelo se incrementa con el tiempo, debido a la penetración de los frentes ácido y alcalino, así como por la solubilización de las especies iónicas ya sea como resultado de los cambios de pH o por un aumento de temperatura.

D. POTENCIAL ZETA (ζ)

Es la medida que determina la carga de un coloide (volts), en función de la superficie cargada y la naturaleza y composición del medio en el que está suspendido; las sales iónicas que pueden solubilizarse totalmente en medios acuosos no pueden ser clasificadas como coloides ya que se encuentran en la fase continua y por lo tanto su ζ , es muy pequeño. En la mayoría de los suelos el potencial ζ es negativo debido a que la superficie del suelo generalmente tiene carga negativa. Con el incremento de la acidez ζ disminuye su negatividad y, en algunos casos, pueda alcanzar valores positivos. Estos cambios afectan la velocidad del flujo electroosmótico, ya que se ha observado que la tasa de flujo decrece cuando el pH del electrolito se acerca a la neutralidad o se incrementa la alcalinidad. En trabajos donde se incluye una descripción del efecto del pH sobre el potencial ζ , se utilizó kaolinita contaminada artificialmente; sin embargo no todas las arcillas se comportan igual, por ejemplo los suelos ílíticos y bentónicos no muestran efectos derivados de los cambios en las concentraciones iónicas del fluido saturante.

E. NATURALEZA Y QUÍMICA DEL SUELO

La electroremediación se ha probado exitosamente en ensayos de laboratorio con suelos de granulometría muy fina (limos y arcillas) y baja permeabilidad. También puede ser aplicada en suelos arenosos, siempre y cuando exista un horizonte impermeable debajo del suelo contaminado, el cual impedirá que el electrolito drene a estratos más profundos. En la cinética de remoción del contaminante influyen las siguientes características del suelo: la

capacidad de adsorción, intercambio iónico y de amortiguamiento del pH; en el caso de suelos arcillosos y limosos, estos ofrecen mayor superficie de contacto, por lo que los metales y sustancias iónicas (sulfato, nitrato y amonio) pueden ser adsorbidos con mayor facilidad en sus superficies, lo cual dificulta su remoción. Por otro lado, la mayoría de las arcillas exhiben carga superficial negativa y retienen por atracción iónica la mayoría de los contaminantes metálicos. En otros trabajos se ha considerado la cantidad de materia orgánica y la concentración de óxidos de hierro. Un suelo tratado por electroremediación puede exhibir cambios en su granulometría, contenido de materia orgánica, cantidad de sales solubles, conductividad eléctrica. Un suelo electroremediado generalmente tiende a acidificarse y a disminuir o perder su contenido de sales inorgánicas como nitrato, fosfato y sulfato, por lo que se pudiera reducir o nulificar su fertilidad. Por esta razón, y dependiendo del uso de suelo, se puede recomendar su regeneración ya sea por fertilización o mejoramiento con materia orgánica o composta.

F. NATURALEZA DEL CONTAMINANTE

La especie química de los contaminantes es un factor que influye fuertemente sobre la eficiencia de la técnica. Los contaminantes pueden existir como sólidos precipitados, solutos disueltos, adsorbidos a partículas del suelo o sorbidos en materia orgánica. En la actualidad las especies químicas son evaluadas por extracción secuencial o lixiviación selectiva y se ha demostrado que las formas intercambiables migran con mayor rapidez que las absorbidas en la materia orgánica o en la fracción residual.

G. NATURALEZA Y ARREGLO DE LOS ELECTRODOS

Con la finalidad de evitar introducir contaminantes en el sistema, para la fabricación de los electrodos generalmente se eligen materiales inertes como titanio con cubierta electrocatalítica de varios óxidos; sin embargo, también pueden elegirse materiales reactivos como el hierro o el grafito. La estructura de los electrodos debe ser porosa para establecer un buen contacto con los electrolitos y para poder liberar los gases producidos por la electrólisis del agua. El tamaño, forma y arreglo de los electrodos, así como la

distancia entre ellos afectan las tasas de remoción de contaminantes, han modelado arreglos monodimensionales (un par de electrodos) y arreglos bidimensionales (varios electrodos); sin embargo, al ser la electroremediación un sistema multivariable, no se han encontrado estrategias universales para aplicarse a gran escala. La principal limitación en la elección del tipo de electrodos es el costo, seguido de la facilidad de fabricación y su robustez, sin embargo los estudios previos a la remediación a gran escala son determinantes en la selección y viabilidad del tipo de material a utilizar. ¹⁵

4.5. ELECTROKINÉTICA

Consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad entre electrodos introducidos in situ en el suelo contaminado que permite la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo. La oxidación de agua en el ánodo genera protones, H^+ , que se mueven hacia el cátodo creando un frente ácido (Figura N° 22). Este favorece la desorción de los cationes del suelo e inducen la disolución de contaminantes precipitados como carbonatos, hidróxidos, etc. Por otro lado, los iones OH^- generados en el cátodo por la reducción del agua provocan la precipitación de los metales. ¹⁶

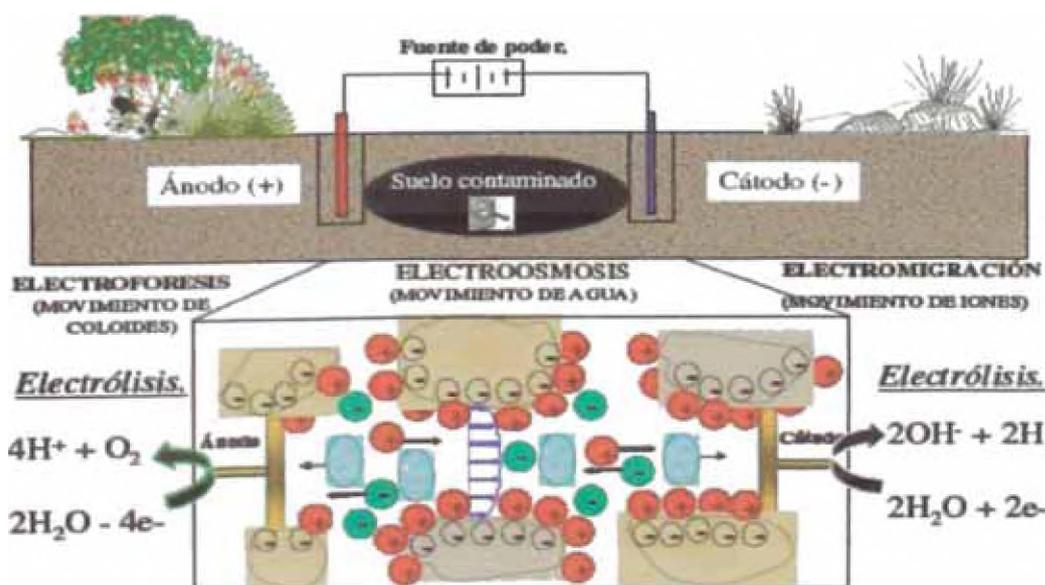


Figura N° 22. Proceso típico de electroremediación para la recuperación de suelos. ¹⁶

Durante el tratamiento, los contaminantes pueden ser transportados por electromigración (movimiento de iones hacia el electrodo de carga opuesta), electroósmosis (movimiento del agua respecto a la superficie cargada de las partículas del suelo), electrólisis (movimiento de iones como respuesta a una diferencia de potencial) y electroforesis (desplazamiento iónico en suspensión). Esta técnica resulta eficaz para el tratamiento de suelos de baja permeabilidad hidráulica que son difíciles de recuperar por otros medios y está especialmente indicada para metales solubles o complejados en el suelo en forma de óxidos, hidróxidos y carbonatos. Sus ventajas incluyen bajo consumo energético, un control sobre la dirección del flujo del agua y de los contaminantes disueltos y la acumulación de los contaminantes en los electrodos para su posterior eliminación, utilizando resinas de intercambio iónico o mediante bombeo o redisolviéndolos invirtiendo la polaridad durante pequeños intervalos de tiempo.¹⁷

4.6. CRITERIOS DE DISEÑO

Los criterios de diseño involucran todas aquellas características y consideraciones que han de seguirse en todo momento para que el dispositivo cumpla con el fin para el cual fue diseñado. En este sentido, los criterios de diseño se toman en base a la revisión de los dispositivos utilizados en electrorremediación de suelos contaminados. Siendo el objetivo principal el facilitar y adaptar el proceso de rutina al fenómeno de estudio, así como el de obtener y controlar, la mayor cantidad de variables presentes durante el tratamiento electroquímico de suelos. De esta forma la celda de electrólisis fue diseñada para cumplir con los criterios que se presentan a continuación.

4.7. CRITERIOS DE FUNCIONALIDAD

- La simplicidad, que determina que un diseño debe ser simple y cumplir con los requerimientos mínimos necesarios que demanda el proceso en estudio. Entre los cuales se puede mencionar el volumen (aproximado de 3cm³) y la longitud suficiente para el seguimiento de las variables del proceso.

- Diseño de celda que facilite el proceso de operación de rutina, incluyendo ensamble y manejo del dispositivo, inserción de muestras, extracción de productos (sólidos, líquidos y gases), mantenimiento del dispositivo, inspección, limpieza y reemplazo de electrodos.
- El diseño en su conjunto debe contemplar elementos que permitan controlar el mayor número de variables del sistema en estudio mediante su monitoreo.
- Control visual de los cambios que puedan presentarse durante el proceso de electroremediación.
- Diseño de celda que permita mantener completamente saturada la muestra con electrolito, de tal manera que se evite una tercera interfase suelo-aire.
- Versatilidad, factor que permite la adaptación del dispositivo a los cambios e innovaciones requeridas por el investigador.

4.8. CRITERIO PARA LA SELECCIÓN DE MATERIALES DE LA CELDA

Existen diversos factores que han de considerarse para la selección de los materiales de construcción de la celda, dentro de los más importantes destacan:

- Durabilidad.
- Resistencia mecánica.
- Resistencia química.
- Resistencia térmica.
- No interferencia y/o reacción química con los componentes en estudio y los fenómenos relacionados con el proceso electrocinético.

4.9. CRITERIO PARA LA SELECCIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODO

Uno de los criterios más importantes y que tienen gran trascendencia en el estudio de los fenómenos electrocinéticos es sin lugar a dudas, la selección de los materiales de electrodo. Dentro de los factores que han de tomarse en consideración destacan: Propiedades de conducción eléctrica del material (Electrocatalizador de las reacciones de electrólisis).

- Disponibilidad del material
- Facilidad de fabricación de la forma requerida para el proceso.
- Resistencia mecánica.
- Resistencia química (corrosión).
- Resistencia térmica.

4.10. DISEÑO DE LA CELDA

En tanto se logre contar con un dispositivo estandarizado en sus parámetros será posible evaluar los avances relacionados con la electrorremediación y sobre todo se podrá desarrollar y mejorar los dispositivos existentes. De esta manera, será más provechoso el avance realizado por otros investigadores tomando las mejor características y proponiendo otras.

Las investigaciones hasta ahora realizadas, indican que los aparatos utilizados en electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, varían en forma, tamaño, materiales, variables de monitoreo, materiales de electrodo, accesorios y adaptaciones efectuadas en la celda.

4.11. MEJORAMIENTO DE LA TÉCNICA

Como se mencionó anteriormente las eficiencias alcanzadas en sistemas monodimensionales, probados con suelos contaminados intencionalmente con un solo elemento, son cercanas al 100 %. Sin embargo de manera general las pruebas monodimensionales realizadas con muestras de campo, en las cuales existe una gran diversidad de elementos, presentan problemas para alcanzar eficiencias superiores al 30 %. Con la finalidad de poder controlar y mejorar la remoción de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, se han propuesto algunas variantes a la técnica:

Inversión periódica de la polaridad de los electrodos. Esta variante incrementa la uniformidad de condiciones del suelo (pH, conductividad, etc.) y evita que los contaminantes se acumulen tanto en la periferia de los electrodos, como en la zona de

transición, en donde los metales tienden a precipitarse. Esta variante no incrementa de manera significativa el tiempo del tratamiento, sin embargo ayuda a mejorar la eficiencia de remoción hasta porcentajes superiores al 90 %.

Remoción mejorada. Esta técnica implica mantener soluble el contaminante mediante aditivos y la selección del agente químico debe considerar el tipo de contaminante y las condiciones del suelo. Se pueden adicionar ácidos para desorber metales, sin embargo no es recomendable utilizar ácidos fuertes porque se modificaría la composición original del suelo (principalmente el contenido de materia orgánica). Para despolarizar la reacción en el cátodo y evitar el cambio súbito de pH se ha probado con éxito el uso de ácido acético. Cuando el suelo presenta carbonatos, fosfatos, hidróxidos y sulfuros, ya sea en depósitos o en concentraciones elevadas, se requieren mayores tiempos de remediación o la adición de grandes cantidades de agentes mejoradores. Algunos estudios han adicionado ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al compartimiento del cátodo para mejorar la remoción de metales, la eficiencia de remoción con esta variante es cercana al 100 %.

Procesos híbridos. Los procesos híbridos combinan la técnica de electroremediación con alguna otra variante tecnológica buscando mejorar o complementar la capacidad de remoción.

i. *Tratamiento acústico*: se puede aplicar tanto un campo eléctrico de corriente directa, como un campo acústico de ultra sonido. Esta variante se ha probado para remover zinc y cadmio de suelos arcillosos. En este caso el ultrasonido ayuda a desorber los contaminantes de las partículas del suelo a través de la vibración provocada por las ondas sonoras,

ii. *Biorremediación*: a esta técnica se le ha llamado bioelectrocínética. Se combina la aplicación de la corriente eléctrica directa con alguna de las técnicas de biorremediación. Se busca estimular la biodegradación de contaminantes orgánicos al introducir nutrientes y bacterias dentro del suelo, de manera que el campo eléctrico desorbe los contaminantes incrementando su disponibilidad para que los microorganismos los incorporen a su

metabolismo, o bien sean estabilizados como resultado de reacciones químicas entre el contaminante y productos metabólicos como el sulfuro y metales divalentes. Esta modificación ha sido probada con moléculas orgánicas sintéticas como TNT, BPC y pesticidas, entre algunos otros y metales pesados como cobre. En este grupo se encuentran los procesos de "lasagna", en los cuales se intercalan estratos de materia orgánica para absorber los contaminantes que se liberaron del suelo y que migran por acción del campo eléctrico. Una vez que los contaminantes (generalmente orgánicos) se encuentran en la zona de materia orgánica, se inicia la biodegradación de los mismos en esta zona.

iii. *Electrodiálisis*: esta técnica remueve parcialmente contaminantes inorgánicos. Consiste en utilizar membranas selectivas en los pozos electrolíticos, de forma que los metales no puedan dispersarse en el suelo nuevamente si existieran interrupciones en la energía que genera el campo eléctrico. Algunos investigadores utilizaron esta técnica en suelos contaminados con cobre empleando membranas selectivas de iones en el cátodo para prevenir la migración de los metales recuperados (Cu^{2+}).

iv. *Fitorremediación*: el campo eléctrico hace migrar los contaminantes a través de una zona cultivada con especies vegetales capaces de transformar o integrar el contaminante a su fisiología. En este caso la eficiencia de la técnica no mejora significativamente y se incrementa el tiempo del tratamiento al buscar la especie adecuada, realizar la siembra y esperar a que la planta transforme e incorpore el contaminante. ¹⁵

4.12. LAS LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

- En general, no se aplica en suelos con mezclas complejas de contaminantes.
- No es aplicable en todo tipo de suelos.
- Una alta cantidad de materia orgánica en el suelo dificulta el proceso de separación.
- Requiere de grandes cantidades de agua y que los contaminantes sean solubles.
- Es necesario hidratar el suelo al menos 24 horas antes de iniciar el tratamiento.
- Valores extremos de pH y reacciones redox pueden disminuir su eficiencia y formar productos indeseables.

- Se requiere de uno o varios procesos secundarios para el tratamiento de aguas residuales y partículas finas de suelo.¹⁸

4.13. ELECTROKINÉTICA APLICADA A LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS

En el tratamiento de los suelos impactados por metales pesados una característica importante a considerar es la biodisponibilidad que presentan los metales en el suelo, que se refiere a si los metales están en una especiación en la cual puedan ser captados (ingerido o absorbido) por un organismo presente en el ambiente. La remediación electrocinética es un método para descontaminar suelos que contienen metales pesados y compuestos polares orgánicos mediante el paso de una corriente directa a través del suelo. Esta técnica es del tipo de descontaminación, generalmente aplicada *in situ* y de tratamiento fisicoquímico.

Los metales más comúnmente tratados con esta tecnología son Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Cr y As. En general los experimentos pueden tomar 1 y 10 días de tratamiento, y se ha encontrado que en general la dirección y extensión de la migración de los contaminantes y su remoción depende de la polaridad del contaminante, el tipo de suelo y de la duración del tratamiento.

Las corrientes utilizadas en este método son bajas (del orden de mA/cm² de sección transversal) y un bajo gradiente de potencial (del orden de 1,0 V/cm de distancia entre electrodos) en el que los electrodos son introducidos en el suelo. Los contaminantes son extraídos por métodos tales como adsorción sobre el electrodo, precipitación en el electrodo, bombeando agua cerca del electrodo o con columnas de intercambio iónico. La recuperación de metales por electrodeposición normalmente se lleva a cabo a partir de disoluciones concentradas usando un reactor abierto. Esta geometría facilita la extracción y la recuperación masiva del metal. Cuando el principal objetivo es la eliminación de un metal contaminante en un efluente, es común encontrar concentraciones de metales pesados dentro del intervalo de 1 a 1000 ppm. Estas concentraciones tan bajas obligan a imponer bajas densidades de corriente si se usan reactores convencionales. Debido a esta baja

concentración de metales en disolución, es importante desarrollar reactores electroquímicos capaces de eliminar los metales en estas condiciones experimentales.¹⁹

4.14. PROCESOS ELECTROCINÉTICOS PARA REMEDIACIÓN DE SUELOS

A. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS UTILIZANDO UNA MEMBRANA SELECTIVA DE CATIONES

Un nuevo método fue propuesto con el fin de mejorar significativamente el proceso de remediación en general. Para reducir la longitud relativa o el volumen del agua en el sistema, se coloca una membrana catión-selectiva delante del cátodo (Figura N° 23).

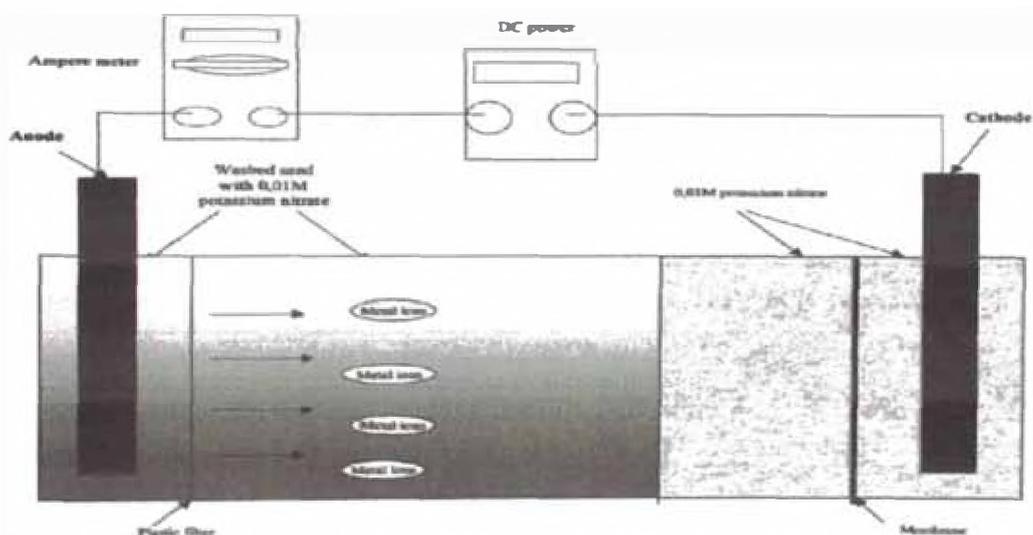


Figura N° 23. Celda electrocinética con membrana selectiva de cationes.²⁰

Debido a una corriente eléctrica aplicada, los iones se mueven a los electrodos, de acuerdo con sus cargas. La membrana selectiva de cationes, colocada entre el suelo y el cátodo, permite el paso de cationes y muy pocos aniones a través de ella. Esta es la razón por casi todos los iones hidroxilo producidos en el cátodo permanecen en el lado catódico de la membrana. Los iones de hidrógeno generado en el ánodo se mueven a través del suelo y en la membrana. El frente de base no puede pasar a través de la membrana, donde se encuentra con el frente ácido. Los cambios de pH principales se producen cerca de la membrana. Es posible que la membrana determine el salto de pH y pueda controlar el volumen de la solución del cátodo. Una membrana catión-selectiva mantiene el pH del suelo bajo durante

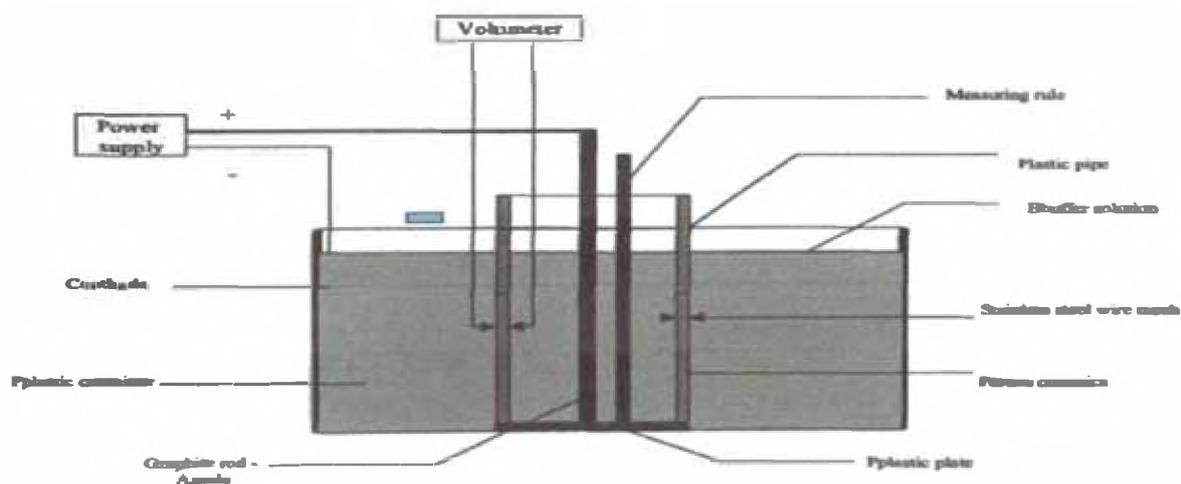
el proceso de remediación y reduce significativamente la longitud de la solución conductora requerida. Por lo tanto, la celda electrocinética propuesta consiste en el suelo tratado, una solución conductora, que se coloca entre el suelo y la membrana, y el compartimiento catódico con solución electrolítica, que está entre la membrana y el cátodo.²⁰

B. ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS UTILIZANDO CUBIERTAS DE CERÁMICA

Los experimentos de laboratorio demostraron que con la tecnología apropiada y métodos bien diseñados, es posible remediar los metales pesados de suelos arenoso in saturados. El tratamiento de los suelos insaturados tiene varias limitaciones. La conductividad eléctrica de suelo depende del contenido de humedad. Durante la migración electrosmótica a través del suelo, el contenido de agua cerca del ánodo se reduce. A medida que el contenido de humedad disminuye, la conductividad del suelo se hace demasiado bajo para la aplicación de remediación electrocinética. Con el fin de controlar el flujo hidráulico de agua en el suelo tratado, se ha propuesto el uso de piezas moldeadas de cerámica porosa. Durante la aplicación, debe recordarse que la dirección del flujo electrosmótico en medios cerámicos porosos tiene una fuerte influencia en la cantidad de agua que se añade a la tierra de las piezas fundidas de cerámica. Un ánodo cerámico sería adecuado para procesos de largo plazo de remediación electrocinéticas si se aseguró que el flujo electrosmótico se produce desde el suelo circundante hacia el interior de la pieza cerámica ánodo. Como la remediación eficiente electrocinético en suelos insaturados depende de la cantidad de agua en el ánodo, existe una necesidad para inyectar continuamente agua durante el proceso de remediación conjunto. A pesar de la adición de agua, es importante mantener las condiciones insaturados en el suelo, porque el exceso de agua puede causar condiciones de saturación y los contaminantes serán capaces de migrar hacia las capas más profundas de la tierra. Una serie de experimentos con un ánodo de cerámica se llevaron a cabo y se comprobó que es posible eliminar los contaminantes de metales pesados de los suelos arenosos insaturados, usando la técnica de remediación electrocinética. En primer lugar una celda de laboratorio fue diseñada y construida, que consistía en un recipiente de plástico llena con solución amortiguadora. La placa de cloruro de polivinilo pegado a la parte

inferior del contenedor, las piezas porosas de cerámica, tejido de alambre como cátodo y un ánodo de grafito, como se muestra en la Figura N° 24. La solución tampón más adecuado para este experimento es una solución de fosfato con un pH de 6. Para superar el contraflujo hidráulico, el experimento sólo debe ser llevado a cabo hasta que la diferencia de nivel de fluido entre los depósitos de interior y exterior sea >1 cm. Después de los experimentos de laboratorio, una serie de estudios de campo se llevaron a cabo y los resultados iniciales obtenidos son muy prometedores. Es posible afirmar que el uso de un ánodo de cerámica puede mejorar significativamente la aplicación de la remediación electrocinética en los medios de suelos insaturados.²⁰

Figura N° 24. Celda electrocinética con cerámica porosa.²⁰



C. PROCESO DE LASAGNA™

En 1995, un nuevo método integrado para remediación electrocinética de los suelos in situ, llamado *Lasagna*™, se desarrolló e implementó en el sitio de Paducah, en Kentucky, EE.UU. Esta tecnología es útil para eliminar los contaminantes de metales pesados de suelos heterogéneos de baja permeabilidad. En resumen, el proceso de *Lasagna*™ contiene los siguientes conceptos:

- La creación de varias zonas de 'tratamiento' permeables en las proximidades a través de la matriz del suelo por la adición de sorbentes, reactivos catalíticos, soluciones tampón, agentes oxidantes, etc.

- La aplicación de una corriente eléctrica con el fin de transportar contaminantes en el "tratamiento" de zonas creadas.

El proceso de *Lasagna*TM tiene varias ventajas en comparación con otras técnicas. Primero, es posible reciclar el efluente del cátodo trasladándolo de nuevo al compartimiento del ánodo, lo que favorecería la neutralización del pH y simplificaría el mantenimiento del agua. Además, el flujo de fluido puede ser invertido simplemente cambiando la polaridad.

La conmutación de la polaridad promueve el paso de múltiples contaminantes a través de las zonas de "tratamiento" y ayuda a disminuir la posibilidad de un potencial no uniforme y variaciones de pH en el sistema suelo. Dos configuraciones esquemáticas del modelo *Lasagna*TM se sugirieron: horizontal (Figura N° 25) y vertical.²⁰

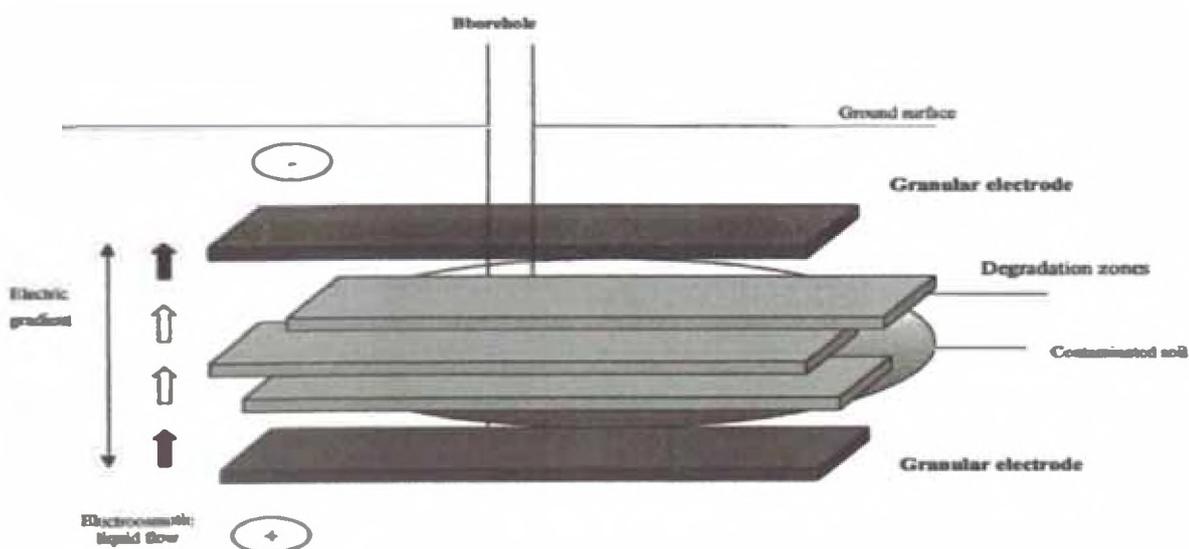


Figura N° 25. Configuración horizontal de *Lasagna*TM²⁰

El proceso se llama "*Lasagna*", debido a que se separan zonas de tratamiento en capas entre los electrodos. De acuerdo con experimentos de laboratorio y prometedores estudios a escala piloto en el sitio de Paducah, en Kentucky, la tecnología de *Lasagna*TM puede convertirse en una de las tecnologías de remediación más utilizadas electrocinéticas para la eliminación de contaminantes de metales pesados de suelos diferentes. Es evidente que la tecnología *Lasagna*TM es potencialmente capaz de tratar contaminantes múltiples (Figura

Nº 26) en suelos de arcilla y cargados, pero deben llevarse a cabo experimentos y estudios adicionales para asegurar que el proceso de tratamiento es compatible con los contaminantes individuales. Además, uno de los más grandes inconvenientes de la tecnología es el atrapamiento de gases formados por la electrólisis. Para aumentar la eficiencia del proceso *Lasagna*TM, hubo intentos de poner en práctica la biorremediación en las zonas de "tratamiento". Se cree que la biorremediación junto con remediación electrocinética pueda aumentar significativamente la eliminación total de metales pesados, así como otros contaminantes, de arcillas y otros suelos.²⁰

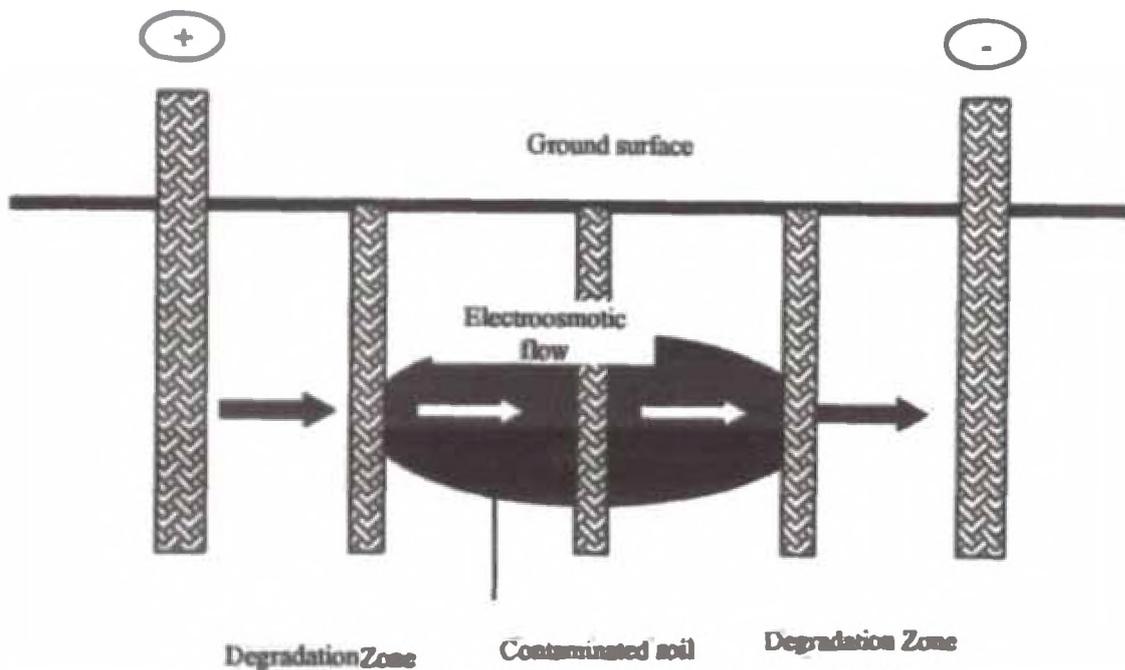


Figura Nº 26. Configuración vertical de *Lasagna*TM.²⁰

D. ELECTROQUÍMICA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Esta tecnología emplea una serie de electrodos, colocados en piezas moldeadas porosas, que se suministran con electrolitos circulantes. Durante el proceso de recuperación, los iones contaminantes son capturados en estos electrolitos y son bombeados a la superficie, donde pasan a través de un intercambiador de iones electroquímico. Este método se utiliza para eliminar los metales pesados, haluros y especies orgánicas específicas de diferentes tipos de suelos. La limitación más importante de esta tecnología es que es un procedimiento muy costoso para la limpieza de efluentes que contienen niveles bajos de contaminantes.⁹

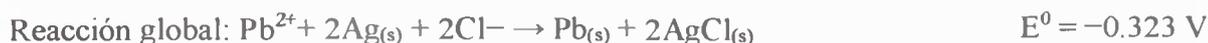
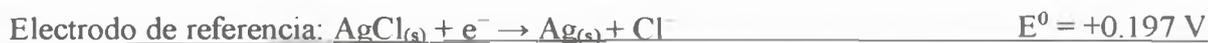
**PARTE 5. PRESENTACION DE UN PROCESO
EXPERIMENTAL DE
ELECTORREMEDIACION**

5.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se hace referencia a los experimentos realizados en las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada, de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería,²¹ en la cual la experiencia está basada en técnicas de electroremediación de suelos contaminados, para este caso nos referimos específicamente al Plomo (Pb) como principal contaminante de la muestra de suelo, para el cual se le hace la remoción de este metal, mediante la aplicación de electroremediación. La muestra procedente de la Oroya Antigua fue recolectada y transportada en condiciones óptimas de muestreo²³. A continuación se menciona algunos aspectos teóricos:

A. VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

El electrodo de referencia de Ag/Ag, Cl/KCl se utiliza en lugar del electrodo estándar de hidrógeno por conveniencia y consiste básicamente en un electrodo de plata sólida recubierto parcialmente por una capa de sal AgCl y sumergido en una disolución saturada de KCl. Cuando este electrodo actúa como ánodo, se oxida Ag(s) para formar AgCl sólido sobre el electrodo. El potencial de reducción estándar (que recordemos se refiere por convenio a la reacción de electrodo escrita en el sentido de reducción: $\text{AgCl}_{(s)} + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$) de este electrodo respecto del electrodo estándar de hidrógeno es de + 0.197 V (Figura N° 27). Por ejemplo, cuando el plomo de nuestra muestra se reduce ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$), el par de reacciones redox que (escritas ambas en el sentido de reducción) tienen lugar son, por tanto:



Los metales se depositan sobre el electrodo de trabajo de gota de Mercurio y posteriormente se oxidan de forma secuencial volviendo a la disolución. Además del

electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl y el auxiliar de platino, se puede observar la purga de N₂ que se utiliza para eliminar las trazas de O₂ disuelto en la muestra que interferirían en la medida.²²

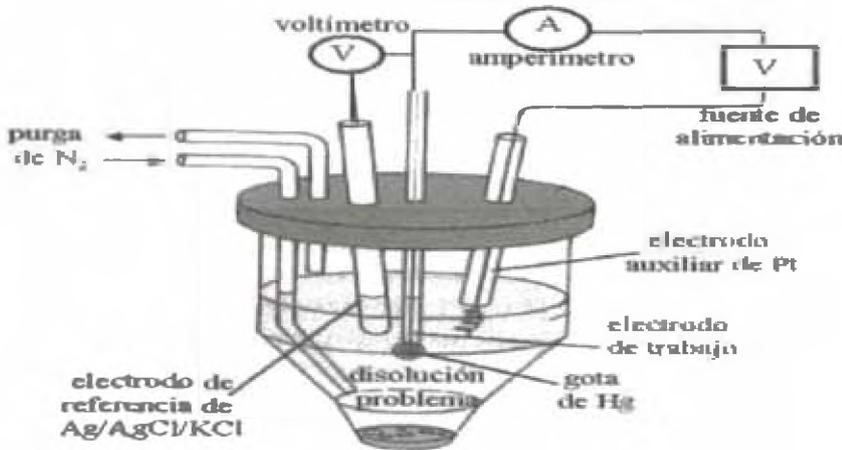


Figura N° 27. Esquema del voltamperímetro.²²

B. EL PLOMO Y EDTA

El anión del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) completamente dissociado es un agente quelante y reacciona con varios iones metálicos para formar iones complejos. El EDTA posee cuatro grupos carboxilos y dos átomos neutros de nitrógeno, actuando como un ligante tetra, penta y hexadentado. Para representar la forma acida del EDTA se escribe H₄Y. El EDTA actúa como acomplejante de metales, lo cual favorece la captación de plomo y otro tipo de metales en la tierra. El EDTA compleja al plomo de la siguiente manera (Figura N° 28):

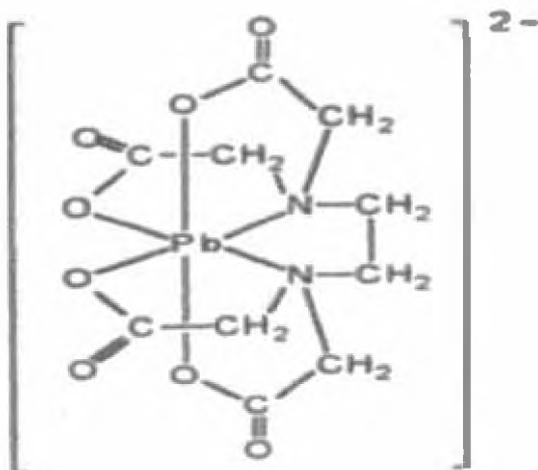


Figura N° 28. Se representa el complejo que forman el Pb y el EDTA.²³

5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

Se pesó 10.0015g de la muestra y se secó a 105° C, durante 24 horas, su peso final fue de 9.1294, de donde el porcentaje de humedad resulta:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{10.0015 - 9.1294}{10.0015} * 100 = 8.7197$$

B. DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Se preparó una curva de calibración mediante la voltametría de redisolución anódica, los datos de concentraciones se muestran en la Tabla N° 1.

- Solución electrolítica: KNO₃ 0.01 M (se preparó a partir de La sal KNO₃).
- Solución de mercurio: 1000ppm de Hg (se preparó a partir de la sal Hg (NO₃)₂).
- Solución madre de Plomo: 1ppm de Pb (se preparó a partir de la sal Pb (NO₃)₂)

Tabla N° 1. Preparación de la curva de calibración

[Pb] (ppb)	Solución electrolítica (ml)	Solución de Hg (ml)	Solución madre de 1ppm de Pb (ml)
0	99	1	0
10	98	1	1
20	97	1	2
30	96	1	3
40	95	1	4

En la medición de la curva de calibración que se realizó mediante voltametría de redisolución anódica. Se observó que en el punto -0.601V la señal de la altura aumenta a medida que la concentración de plomo aumenta. El aumento se da en forma lineal entre la señal de la altura y la concentración. Los valores se presentan en la tabla N° 2.

Tabla N° 2. Datos característicos para el pico de plomo, para los estándares de 10,20, 30 y 40ppb

[Pb] (ppb)	Posición	Altura (10^{-5})	Área (10^{-6})	Amplitud	Derivada (10^{-3})
10 ppb	-0.601	3.888	2.817	0.071	1.512
20 ppb		8.565	4.302	0.075	2.197
30 ppb		9.348	7.376	0.075	3.421
40 ppb		12.57	10.41	0.08	4.318

De donde se obtuvo la curva de calibración con los datos presentados en la Tabla N° 3, y la gráfica en la Figura N° 29, de donde se obtuvo la ecuación $y = 0.2683x + 1.8855$ con un coeficiente de correlación elevado al cuadrado de $R^2 = 0.9342$.

Tabla N° 3. Concentraciones estándares de plomo y su respectiva señal de la altura

[Pb] (ppb)	Señal (10^{-5})
10	3.888
20	8.565
30	9.348
40	12.57

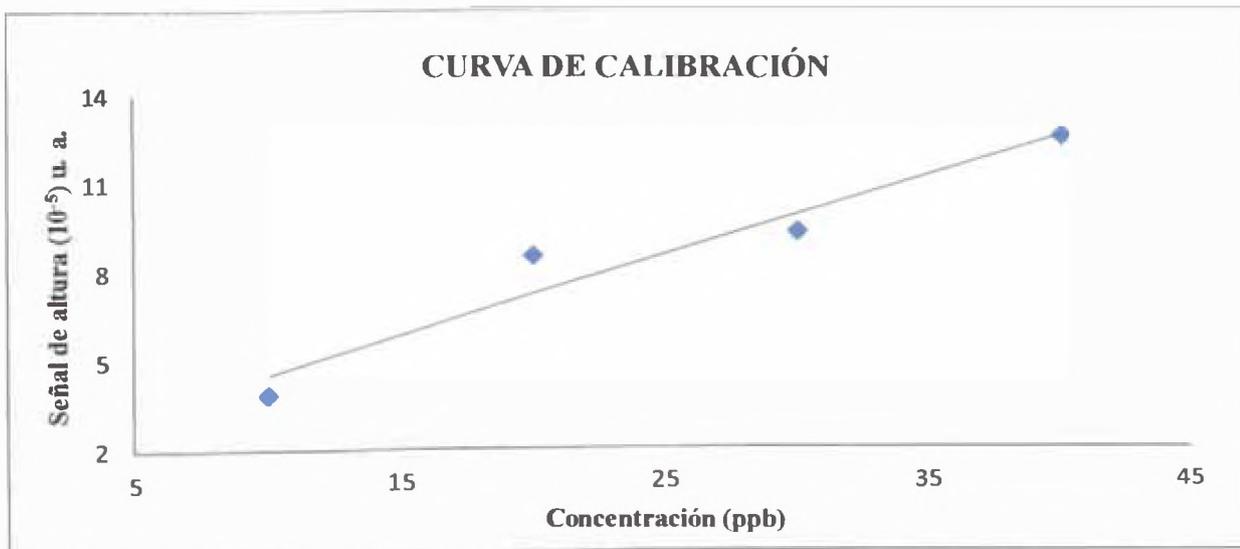


Figura N° 29. Curva de calibración para la determinación cuantitativa de plomo.²¹

C. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE PLOMO EN LA MUESTRA

Se pesó 0.018 g de tierra contaminada, se agregó 10 mL de HNO₃ (cc) y se calentó hasta concentrar 0.77 mL, se preparó una solución 0.01 M KNO₃ pesando 23.8 g en 1L de agua ultrapura al 10% de HNO₃, disolvió 1.708g de Hg (NO₃)₂.H₂O en 100ml de agua ultrapura al 10% de HNO₃, se colocó 98.9mL de la solución electrolítica en la celda de trabajo y 1mL de la solución de mercurio 10000 ppm. Se procedió a realizar el análisis del blanco. Luego se agregó a la celda 0.1mL de la muestra y se procedió a hacer el análisis y el voltograma resultó como lo muestra la Figura N° 30.

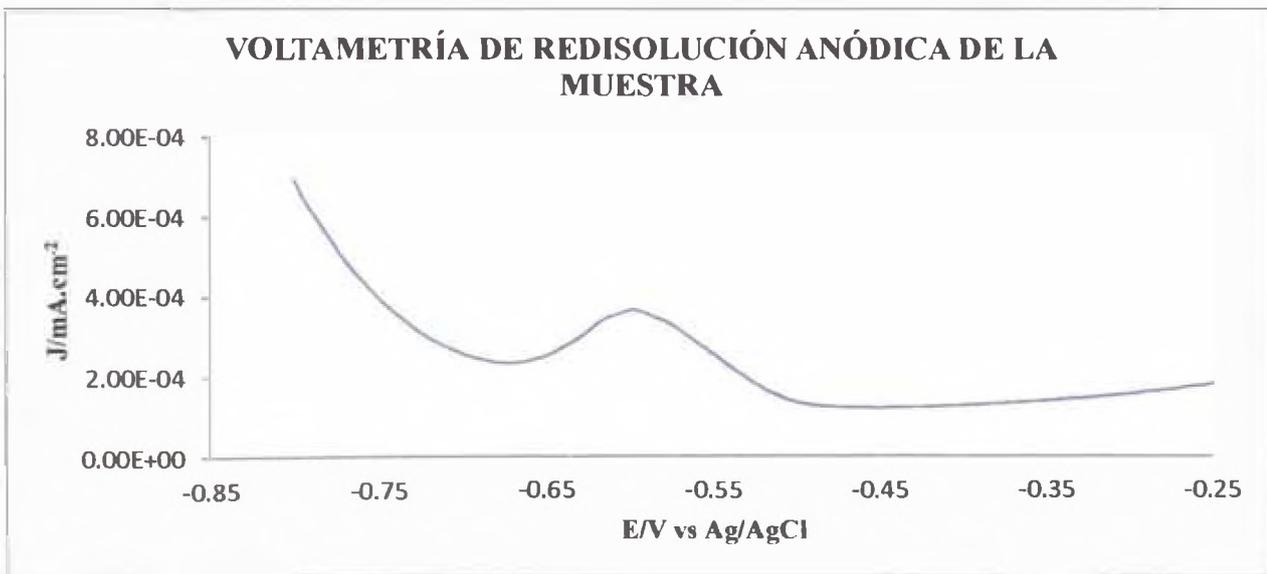


Figura N° 30. Curva voltamétrica de la muestra. Se observa un pico a -0.596V correspondiente al plomo.²¹

La muestra mostró pico a -0.596 V y dio una señal de 1.774×10^{-4} , siendo la concentración hallada es la concentración en la celda electroquímica que tuvo 100mL de solución. La concentración de la alícuota de 0.1mL tomada para realizar el análisis se halla de la siguiente manera:

$$\text{Concentración en la muestra concentrada: } \frac{100\text{ml} \cdot 59.092 \cdot 10^{-3}}{0.1\text{ml}} = 59.092 \text{ ppm}$$

Esta concentración corresponde a la concentración de la solución de la muestra de 0.018g concentrada a un volumen de 0.77mL. Por lo que la concentración de plomo en la muestra se determina de la siguiente manera:

$$[]_{Muestra} = \frac{59.092 \cdot 0.77}{0.018}$$

De dónde se obtuvo una concentración inicial del plomo de 2527.82ppm.

D. PRUEBAS PARA LA ELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN DE LA CUBETA

Se pesó aproximadamente 1g de muestra por triplicado a las cuales se le agrego las diferentes soluciones presentadas en la Tabla N° 4, se agitó con agitador magnético por 72 horas las tres soluciones bajo las mismas condiciones ambientales 20° C y 45 % de humedad, se filtró la solución y se enrasó a una fiola de 50mL, se midió las soluciones.

Tabla N° 4. Porcentaje de recuperación de Plomo, medidos por AA

Solución	Recuperación JFL (ppm)	Recuperación JFL (%)	Recuperación LABICER (ppm)	Recuperación LABICER (%)	Concentración inicial (ppm)
Agua	0	0	0	0	2527.82
Acido acético	228.597	11.3	234.7606	11.61	
EDTA	1399.3	69.19	1337.2729	66.13	

JFL: Laboratorio de Junefield Mining S.A.C.

LABICER: Laboratorio de investigación y certificaciones.

Las concentraciones fueron de ácido acético al 10 % y de EDTA 0.1M. Se elige la solución de EDTA, puesto que el porcentaje de recuperación es mayor.

E. PRUEBAS PRELIMINARES DEL SISTEMA CON UNA SOLUCIÓN DE PLOMO.

Esta prueba se realiza para verificar el paso de iones a través de los vasos cerámicos. Las barras de grafito se lijaron y luego se dejó remojarlas por un 1 día en HNO_3 (ac), los cilindros cerámicos que fueron usados como compartimientos catódico y anódico se lavaron y luego se dejó remojarlas en HNO_3 (ac) por tres días, se preparó la solución de EDTA 0.07M ésta se utilizó como solución que acompleja al plomo (Pb), se preparó como solución electrolítica (solución de aso de los iones) una solución de KNO_3 0.01 M y se agregó 100 ml en cada compartimiento cerámico, se preparó una solución de 1500 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en HCl 0.01 M y se vació en la cubeta, en los dos cilindros cerámicos se les insertó los electrodos de tal forma de que queden listos para la aplicación del voltaje a través de la fuente de poder y podamos verificar que ocurre movilidad iónica (Figura N° 31). Al realizar la experiencia, luego de 30 minutos de aplicación del voltaje, se toma una alícuota del compartimiento catódico, para comprobar la presencia de plomo por voltametría de redisolución anódica.

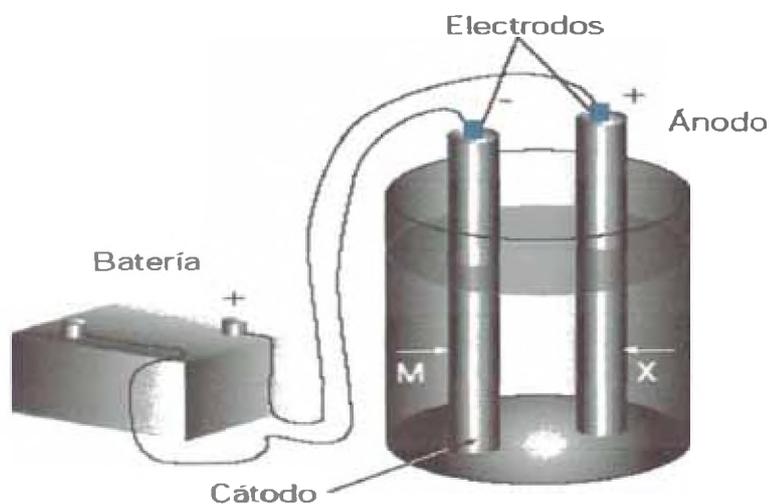


Figura N° 31. Montaje de la celda electrocinética de prueba.²¹

Se comprobó la presencia de plomo en la alícuota tomada, por tanto nuestro cerámico queda listo para la experiencia.

F. MONTAJE DE LA CELDA ELECTROKINÉTICA

Se trabajó con soluciones muy similares a la utilizadas en el paso al ítem E, se colocó 681.9g de tierra tamizada (pasó malla N° 80 de la ASTM) en la cubeta de plástico. Luego se enterró los cilindros cerámicos con una distancia de 8 cm entre ellas y se colocó dentro de ellos los electrodos de grafito (tal como muestra la figura N° 32). Se agregaron 100mL de solución electrolítica en los compartimientos anódico y catódico. Se vertió sobre la tierra 290mL de la solución de EDTA y 10mL de solución electrolítica, luego se hizo las conexiones a la fuente de poder y se puso en funcionamiento el sistema por 30min.

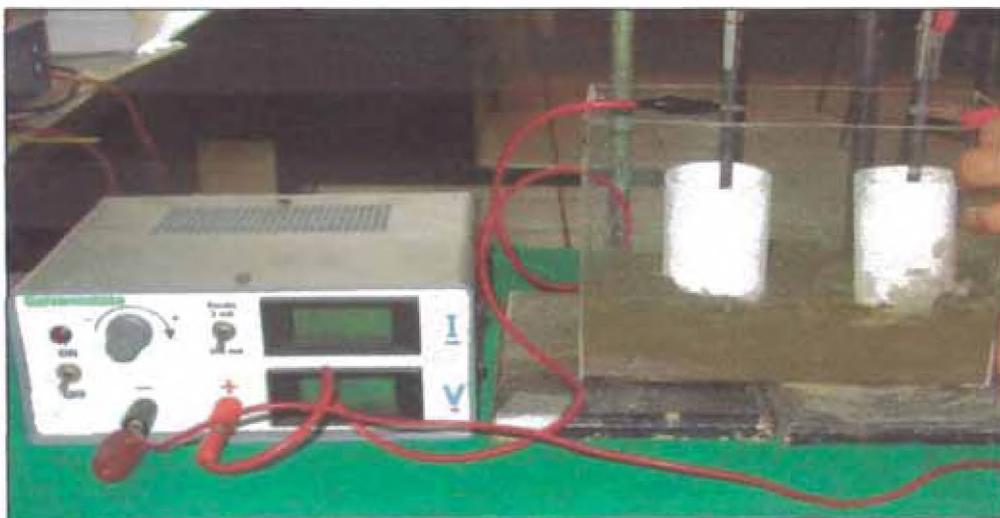


Figura N° 32. Montaje de la celda electrocinética.²¹

TABLA N° 5. Condiciones experimentales de corriente, voltaje, temperatura y tiempo

Corriente (mA)	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
115.5	10.96	25	30

TABLA N°6. Control de pH de los compartimientos cerámicos y de la celda, antes y después de la prueba

Compartimiento	pH antes del tratamiento	pH después del tratamiento
Anodo	6	1
Cátodo	6	12
Celda	8	8

G. DETERMINACIÓN DE PLOMO EN LA EL SUELO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROKINÉTICO.

Luego de secar a 80°C, se pesó 0.02073g de la tierra descontaminada, se agregó 10mL de HNO₃ y luego se concentró hasta 4.9mL, se enrasó a 100mL y se filtró. Al balón de reacción se le agrega 98mL de solución electrolítica, 1mL de una solución de mercurio de 1000ppm y 4.9mL de muestra, y se procedió a medir la concentración de plomo, para la cual se obtuvo la siguiente tabla de datos y su gráfica mostrada en la Figura N° 33.

Tabla N° 7. Datos característicos del pico de la muestra

Posición	Altura	Área	Amplitud	Derivada
-0.598	6.679x10 ⁻⁴	5.472x10 ⁻⁶	0.089	2.452x10 ⁻²

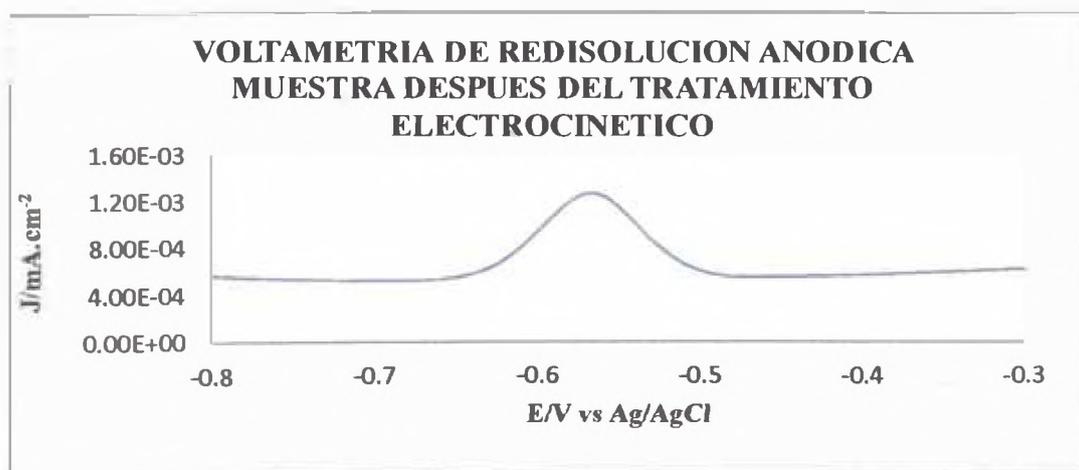


Figura N° 33: Curva voltamétrica para la muestra después del tratamiento electrocinético.²¹

La concentración en ppm en la tierra tratada mediante la técnica electrocinética viene dada por:

$$[] \text{ Después del tratamiento} = \frac{0.0251}{0.02073 * 10^{-3}} \text{ ppm}$$

Siendo la concentración final es 1210.80 ppm

5.3. RESULTADOS

Siendo:

Concentración del suelo inicial (antes del tratamiento): 2527.82 ppm

Concentración del suelo final (después del tratamiento): 1210.80 ppm

El porcentaje de plomo no removido viene dada por la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Pb remov.} = \frac{[] \text{ Antes del tratamiento} - [] \text{ Después del tratamiento}}{[] \text{ Antes del tratamiento}} * 100 = 52.10 \%$$

Por lo tanto

$$\% \text{ Remoción} = 52.10 \%$$

Siendo el porcentaje de rendimiento de 52.10 % para la remoción de Plomo en la muestra de suelo contaminado.

5.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- En el trabajo experimental que se ha tomó de referencia,²³ de una muestra real de suelo contaminado, proveniente de La Oroya, a la cual se le determinó la concentración inicial de plomo a través de voltametría de redisolución anódica, obteniendo 2527.82ppm de plomo como concentración inicial.

- Se buscó las condiciones adecuadas (pH, solución electrolítica, solución de la cubeta, voltaje y tiempo de aplicación, etc.), para aplicar la técnica de electrorremediación, obteniéndose al nitrato de potasio 0.01M como solución para el medio de movilización de iones y al EDTA como solución removedora de plomo, puesto que según la Tabla N°4 dónde a condiciones ideales para una muestra de suelo, es decir, que para 1g de muestra pulverizada (malla ASTM N° 200), se le agregó un volumen de solución de 50ml, con agitación magnética por 72 horas, la solución obtenida en promedio removió un 66.13 % de plomo.
- Para la instalación de la celda, se probó si el sistema era viable (ocurría el paso de los iones de plomo a través del cerámico poroso), colocando como solución electrolítica HNO₃ 0.01M, en los compartimientos de cerámicos porosos (anódico y catódico), también la solución de EDTA 0.07 M y finalmente la solución de nitrato de plomo Pb (NO₃)₂ de 1500ppm. Se puso en funcionamiento el sistema de electrorremediación aplicando un voltaje de aproximadamente 10 voltios, durante 30 minutos; al finalizar se tomó una alícuota de la solución presente en el cerámico poroso catódico, y al realizar el análisis de plomo por voltametría de redisolución anódica, se detectó la presencia de este metal, comprobando así el paso de iones por dicho cerámico.
- Una vez obtenida las condiciones óptimas se trabajó con la muestra real de suelo contaminado, se armó el sistema con la cubeta, los electrodos, la fuente de poder, los cerámicos porosos; vertiendo a los cerámicos 10ml de la solución electrolítica de HNO₃ 0.01 M tanto a catódica como a anódica, para la cubeta de plástico se le agregó la muestra de suelo previamente tamizada (malla ASTM N°80), y pesada (681,9g), también se le agregó 290ml de la solución de EDTA 0.07 M como si se estuviese irrigando el terreno (ver figura N° 32). Se le aplicó con la fuente de poder un voltaje de 10V, siendo la corriente de paso de 115.5mA, durante 30 minutos.
- Al finalizar la experiencia se midió el pH obtenido en cada compartimiento, obteniendo 1, 12 y 8 para ánodo, cátodo y cubeta respectivamente (Ver Tabla N° 6), este pH obtenido se debe a la migración de cationes y aniones a las celdas catódica y anódica en ese orden.
- Se tomó una alícuota de la celda catódica para determinar la concentración de plomo que se removió de la muestra de suelo. La determinación de la concentración se determinó

también por voltametría de redisolución anódica. Obteniendo como contenido de plomo en la solución una concentración de 1210.82ppm.

- Al hacer el cálculo respectivo, se obtuvo una remoción de plomo a través de la técnica de electroremediación un 52.10 % de eficiencia.
- De los resultados se puede observar que el porcentaje de remoción únicamente utilizando una solución de EDTA es 66.13 % y con el método de electroremediación es de 52.10 %, cabe destacar las diferencias entre los procedimientos para uno y otro método. En el primer procedimiento las condiciones dadas son ideales para la muestra puesto que el objetivo fue el de encontrar la solución que incremente la movilización de los iones en el suelo contaminado, además del tiempo que tomó dicho procedimiento de 72 horas para 1g de muestra pulverizada que pasó por malla ASTM N° 200, sumergida en 50ml de solución con EDTA 0.07M; mientras que para el segundo procedimiento en el que se hace uso de la electroremediación, las condiciones se asemejan más a la realidad, utilizando 290ml de solución de EDTA 0.07M, para 681.9g de un suelo contaminado que pasó por malla ASTM N° 80, además del tiempo del tratamiento fue de 30 minutos.

PARTE 6. CONCLUSIONES

- Se presentó un estudio de la descripción de las principales técnicas empleadas para la remediación de suelos contaminados.
- Se describió el método de electrorremediación, presentando sus ventajas como técnica avanzada de remediación ambiental aplicada a suelos contaminados.
- Se describió el proceso experimental para la aplicación de la electrorremediación, así también se identificó las condiciones óptimas, de este método aplicada a la remoción de plomo de suelos contaminados.

PARTE 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor Esteban, (México, 2011), *Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos*, Recuperado 2014-01-08, de la página web:
<http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v24n1/v24n1a6.pdf>
2. Higuera Pablo y Oyarzum Roberto, (España, s.f.e.), *Curso de Minería y Medio Ambiente*, Recuperado 2014-01-15, de la página web:
<http://www.uclm.es/users/higuera/MAM/Index.htm>
3. Ortiz Bernad Irene, Sanz García Juana, Dorado Valiño Miriam, Villar Fernandez Susana, (España, 2007), *Técnicas de Recuperación de Suelos Contaminados*, Recuperado 2014-01-31 de la página web:
http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt6_tecnicas_recuperacion_suelos_contaminados.pdf
4. Ministerio de Fomento, Puertos del Estado, (España, s.f.e), *Medio Ambiente (nivel 3)*, Recuperado 2014-02-05 de la página web:
[http://www.tcmugt.es/puertos/images/documentos/formacion/contenidos_y_manuales_formativos/manuales_formativos/MEDIO_AMBIENTE_\(3\).pdf](http://www.tcmugt.es/puertos/images/documentos/formacion/contenidos_y_manuales_formativos/manuales_formativos/MEDIO_AMBIENTE_(3).pdf)
5. Gualoto Miguel, (Ecuador, 2012), *Biorremediación Principios y Técnicas*, Recuperado 2014-02-20 de la página web:
<http://www.slideshare.net/MiguelGualoto/biorremediacion-14939016>
6. Fernández Muerza Alexander, (España, 2006), *Biorremediación: Descontaminación Natural*, Recuperaado 2014-02-20 de la página web:
http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/energia_y_ciencia/2006/09/18/155547.php
7. Maroto Arroyo M. Esther y Rogel Quesada Juan Manuel, (España, s.f.e.), *Aplicación de Sistemas de Biorremediación de Suelos y Aguas Contaminadas por Hidrocarburos*, Recuperado 2014-02-05 de la página web:
http://www.igme.es/internet/web_aguas/igme/publica/con_recu_acuiferos/028.pdf
8. ArgenBio, Consejo Argentino para la Información y el Desarrollo de la Biotecnología, La Biotecnología, Recuperado 2014-02-07 de la página web:
<http://www.argenbio.org/index.php?action=novedades¬e=202#>

9. Ercoli Eduardo, (Perú, 2008), *Biorremediación de Suelos: desde el concepto a su aplicación*, Recuperado 2014-01-08 desde:
<http://www.osinerg.gob.pe/newweb/pages/GFH/ForoUMAL/tema5.pdf>
10. Mulas Fernández Rafael, (México, s.f.e.), *Fitorremediación de Suelos*, Recuperado 2014-04-03 desde:
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IOM_fitorremediacion_Valladolid_25615.pdf
11. NuñezLopez Roberto, Meas VongYunny, Ortega BorgesRaúl, OlguinPalaciosEugenia,(México, 2004),*Fitorremediación: Fundamnetos y aplicaciones*, Recuperado 2014-04-03 de
http://suel.contam.com/file/view/Fitorremediacion_Fundam_Aplic.pdf
12. Sierra Villagrana Rubén, (México, 2006), *Fitorremediación de un Suelo Contaminado con Plomo por Actividad Industrial*, Recuperado 2014-01-15 de
<http://www.monografias.com/trabajos-pdf/fitorremediacion/fitorremediacion.pdf>
13. Peinado Francisco, (España, s.f.e.), *Descontaminación de Suelos: Técnicas Biológicas*, Recuperado 2014-04-04 de:
<http://edafologia.ugr.es/desconta/bioremediacion.pdf>
14. García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor, (México, s.f.e.),*Simulación matemática del proceso de Electrorremediación de suelos contaminados con Pb y Cd del distrito minero de Zimapán*, Recuperado 2014-02-05 de:
http://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_RecCorr/victor_reyes/ForoLaura.pdf
15. De La Rosa Pérez David, TeutliLeón Margarita y Ramírez Islas Marta, (México, 2007), *Electrorremediación de Suelos Contaminados, una Revisión Técnica Para su Aplicación en Campo*, Recuperado 2014-04-04, de:
<http://www.redalyc.org/pdf/370/37023303.pdf>
16. VirkutyteJurate, Sillanp Mika, Latostenmaa Petri, (Finlandia, 2002), *Electrokinetic soil remediation, The Science of the Total Environment* 289, pag, 101-113.Revisado 2014-01-19.
17. Korolev Vladimir A. (Rusia, 2006) *Electrokinetic Remediation of a contaminated land in Cities*; Recuperado 2014-04-28.
http://iaeg2006.geolsoc.org.uk/cd/PAPERS/IAEG_134.PDF

18. Altin Ahmet, Degirmenci Mustafa, (Turquia, 2004), *Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation*, *Science of the Total Environment* 337, Revisado 2014-02-03.
19. Ortiz Reynaldo, Martinez Yris, Hernández Ricardo, (España, 2006), *Técnicas Electroanalíticas Parte II, Voltamperometría*, Recuperado 20-05-14, de: http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/rmhr/Index_archivos/GuiAIV2.pdf
20. Ahmet Altin, Mustafa Degirmenci, Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation, *Science of the Total Environment* 337 (2005) 1– 10.
21. Laurente Ramón, Sharon; (Perú, 2012); *Extracción de metales pesados mediante la técnica de Electrocinética*, Proyecto de tesis II, págs. 25-30, 53-70.
22. Universidad Pablo de Olavide, de Sevilla, (España, 2005/2006), *Práctica 5: Determinación de Metales Pesados en Aguas por Voltametría de Redisolución*, Recuperado 20-05-14, desde: http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/TAQPS_0506.pdf
23. Velasco Trejo, Juan Antonio; (México 2002); Instituto Nacional de Ecología; *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*; págs. 40-41.
(s.f.e.: sin fecha de edición).