

## Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos

García Hernández Laura\*, Vargas Ramírez Marissa, Reyes Cruz Víctor  
 Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH  
 Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma  
 Hidalgo, México, CP 42128.

(Recibido: 94 de septiembre de 2010; Aceptado: 26 de febrero de 2011)

En el presente trabajo se realizaron estudios potenciostáticos en una celda de electroremediación experimental, de un suelo real tipo arenoso (93% arena) contaminado por la oxidación residuos mineros proveniente de la zona de Zimapán Hidalgo, se utilizó agua desionizada,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  0.001 M, ya sea como humectante del suelo o como electrolitos, se aplicó un potencial constante de 20 V durante 24 horas. Al terminar los experimentos se recuperó el suelo, se determinó el pH, observándose que el suelo presenta una gran capacidad de amortiguamiento. La conductividad eléctrica presentó una disminución en el suelo y un incremento en los electrolitos, el cual fue atribuido a la migración iónica de los contaminantes debido a la imposición del potencial eléctrico; al final de los experimentos se logró una remoción de 12 % (98 ppm) para Pb, 20 % (7 ppm) para Cd y 22 % para As (79 ppm).

*Palabras clave:* Electroremediación; Suelo contaminado; Metales pesados; Conductividad eléctrica

In the present studies potentiostatic were conducted in a cell experimental electro remediation, a real soil type sand (93% sand) contaminated by oxidation mining waste from the zone Zimapán Hidalgo, was used deionized water, 0.001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  either as ground or as wetting electrolyte, we applied a constant potential of 20 V for 24 hours. At the end of the experiments was recovered soil pH was determined, showing that the soil has a high buffering capacity. The electrical conductivity showed a decrease in soil and an increase in electrolytes, which was attributed to ion migration of contaminants due to the imposition of electric potential, at the end of the experiments was achieved with removal of 12% (98 ppm) for Pb, 20% (7 ppm) for Cd and 22% (79 ppm As).

*Keywords:* Electroremediation; Soil contaminated; Heavy metals; Electrical conductivity

### 1. Introducción

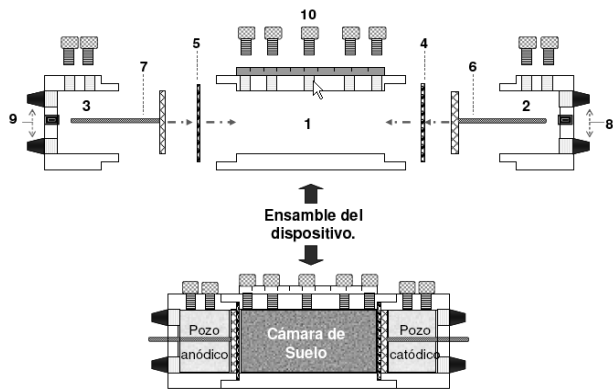
Los diferentes procesos mineros, tales como la exploración, explotación, beneficio, fundición, y refinación, causan diversos impactos ambientales tales como la destrucción de la vegetación, el arrastre de residuos peligrosos, descargas de aguas residuales, emisión a la atmosfera de residuos y la generación de presas de jales como remanentes del beneficio, estos en su mayoría fueron depositados sin considerar sus afectaciones al ambiente como la oxidación de los minerales insolubles y formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales (drenaje ácido)[1].

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[2,3]. Dentro de los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética también conocida como electroremediación, 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

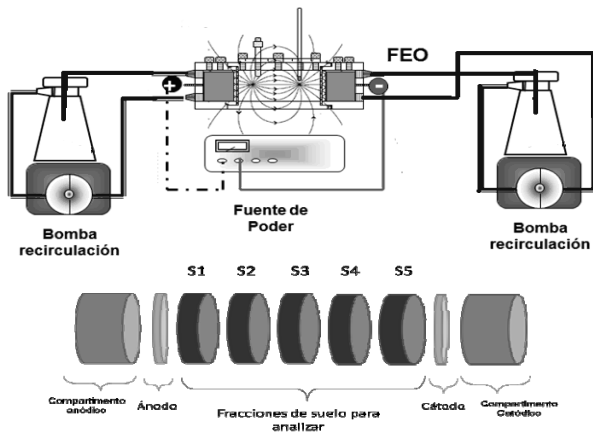
uno negativo[4,5].

La electroremediación, 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[6].

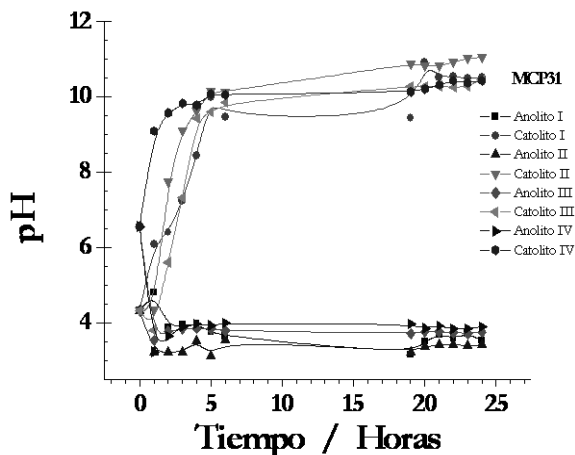
Como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico, se generan principalmente tres fenómenos electrocinéticas, estos son: *Electroósmosis*, que representa el movimiento del líquido con respecto a las superficies sólidas inducido por el campo eléctrico. Esto se produce debido a que en las superficies 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 anteriores en este proceso[7]. 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 electroremediación el ambiente ácido en el ánodo favorece la desorción y disolución de metal, algunos



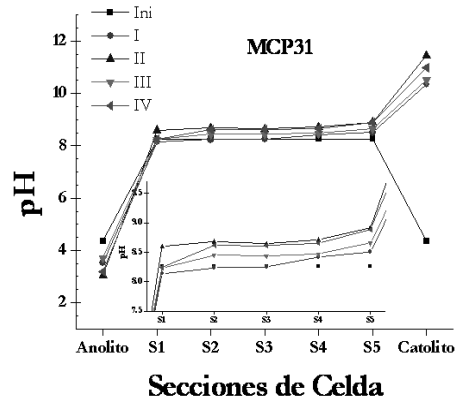
**Figura 1.** Esquema de los compartimentos que conforman la celda para el estudio de electro remediación 1) Compartimento Central 2 y 3) Compartimentos electrolíticos, 4 y 5) Elemento filtrante, 6 y 7) Electrodo, 8 y 9) Olivas de teflón para entrada y salida del electrolito, y 10) Puertos de muestreo. Además una imagen de la celda ensamblada.



**Figura 2.** Diseño experimental para celda experimental de electroremediación, así como las secciones en que se fracciona el suelo para su posterior análisis químico.



**Figura 3.** Variación de los pH en los anolitos y catolitos de los experimentos I, II, III y IV planteados para el suelo MCP31 a un potencial de 20 V durante 24 horas.



**Figura 4.** Variación del pH en cada sección de la celda de electroremediación, calculado a una relación 1:2.5 suelo/agua, para los experimentos I, II, III y IV para la muestra MCP31.

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.

En algunos casos, es necesario utilizar soluciones para reforzar la solubilización y transporte de contaminantes metálicos. Ácidos como el acético, puede utilizarse en el cátodo para neutralizar los hidroxilos generados por la reducción electrolítica del agua. La ventaja del ácido acético es que permite despolarizar los iones hidroxilo generados por el proceso de reducción catódica, además muchos acetatos metálicos son altamente solubles. La concentración de iones generados por la disociación del agua es bajo debido a su alto valor de pKa del ácido acético, los iones acetato previenen la formación de otras sales insolubles en la vecindad del cátodo, esto previene el desarrollo de una zona de baja conductividad eléctrica, y la disipación excesiva de energía en el suelo cerca a esta región y la conductividad eléctrica del suelo no se afecta grandemente, también es ambientalmente seguro y biodegradable [5]. En trabajos recientes Reddy K. [8] (2008) reporta la descontaminación de iones de Hg(II) de un suelo modelo arcilloso, contaminado artificialmente, logrando remoción del 97% de la concentración inicial, en un tiempo de 5 días. Rutigliano et al. [9] (2008) reportan una remoción de iones Pb(II) de un suelo limo-arcilloso, contaminado artificialmente, con separaciones del 70% con respecto a la concentración inicial, en la región cercana al ánodo, y de 20 % en las regiones catódicas, a tiempos de 720 horas. Murillo-Rivera et al. [10] (2010) reportan diversos grados de remoción, en un suelo arenoso ideal contaminado artificialmente, usando diferentes electrolitos, con la imposición de corriente directa, a 24 horas. Para el presente trabajo se reportan la remoción de contaminantes como Pb, Cd y As de un suelo real, de tipo arenoso (93 % arena), contaminado por la oxidación de residuos mineros, de la zona de Zimapán Hidalgo, a un tiempo de tratamiento de 24 horas a un potencial constante de 20 V.

## 2. Diseño de celda de electroremediación

Se utilizó una celda de acrílico de forma cilíndrica, de 0.045 m de diámetro y 0.2 m. de longitud, que constó de 3 compartimentos, como se muestra en la figura 1.

### 2.1. Cámara para la muestra de suelo (1)

De dimensiones de 0.1 m de longitud y 0.045 m de diámetro, contó con 5 orificios distribuidos cada 2 cm para el monitoreo del pH y el potencial se midió introduciendo una varilla del mismo material de los electrodos y tomando como electrodo de referencia, al ánodo y al cátodo, las mediciones se realizaron cada hora durante el desarrollo de los experimentos.

### 2.2. Compartimentos electrolíticos (2,3)

Uno para el anolito y otro para el catolito, de 0.05 m de longitud y 0.045 m de diámetro, ambos cerrados en uno de los extremos y provistos de una entrada y una salida para la recirculación de los fluidos electrolíticos, cuenta con 2 orificios para el monitoreo del pH durante el desarrollo de los experimentos [11].

### 2.3. Electrodo (6 y 7)

Se emplearon rejillas circulares de 0.045 m de diámetro, de titanio recubiertos con óxido de rutenio, tanto para el ánodo como para el cátodo.

## 3. Desarrollo Experimental

El suelo para llevar a cabo los experimentos fue obtenido de un muestreo sistemático cerrado de las principales zonas de exposición de riesgo en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo (México), denominado MCP31

**Tabla 1.** Análisis químico de la muestra MCP31 del distrito minero de Zimapán, Hidalgo (México).

Suelo	Dilución 1:2.5		[Pb] Total	[Cd] Total	[As] Total
	suelo/agua				
	pH	Conductividad $\mu\text{S cm}^{-1}$			
<b>MCP31</b>	8.31	465	815	34	359

Para determinar la clase textural del suelo, se realizó un análisis granulométrico vía seca con mallas de Serie Tyler en un equipo Rotap, las que muestras se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas, se utilizaron las mallas de 2000, 1700, 850, 600, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53, 37, 25  $\mu\text{m}$ , la fracción más pequeña (-25  $\mu\text{m}$ ) se determinó por analizador del tamaño de partícula, el análisis se realizó por triplicado para establecer el porcentaje de la distribución del tamaño de partícula, y determinar la clase textural del suelo, Tabla 2.

La celda experimental se empacó a su capacidad máxima con aproximadamente 250 gramos de suelo contaminado,

**Tabla 2.** Distribución Porcentual del tamaño de partícula del suelo MCP31.

Tamaño de partículas ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje	
1700 >	3.49	} 51.54 % Arena gruesa
850 >	19.32	
600 >	9.63	
425 >	9.98	
300 >	9.12	
212 >	9.59	} 42.92 % Arena fina
150 >	8.68	
106 >	6.57	
75 >	6.42	
53 >	4.85	
37 >	3.77	} 0.083 % Limo
25 >	3.04	
20 -5	0.083	0.083 %
2 <	5.45	5.45 % Arcilla

MCP31 y humectado a capacidad de campo (26% determinado experimentalmente) la muestra se mezcló con la solución electrolítica con agitación mecánica por 24 horas.

Los compartimentos anódico y catódico se separaron del de la muestra usando membranas inertes (papel de filtro Wathman 42, Figura 1, 4,5).

Los electrolitos para los dos compartimentos anódico y catódico ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) se hicieron recircular con una bomba peristáltica de 2 vías con un flujo de  $0.015 \text{ L min}^{-1}$  para el control del pH. En la Tabla 3, se presentan las diferentes combinaciones, de los electrolitos para los experimentos planteados.

Durante todos los experimentos se aplicó un potencial constante de 20 V, el potencial aplicado se determinó mediante estudios preliminares, en los que se encontró que a este potencial, no se presentan incrementos en la corriente y de sobrepotencial. El potencial se aplicó empleando una fuente de corriente directa regulada Protek, el potencial se monitoreó con un multímetro digital de alta impedancia modelo Fluke 189 true Arms Multimeter, todos los experimentos tuvieron una duración de 24 horas

El avance de los frentes ácidos y alcalinos desarrollados durante la experimentación se midió usando un potenciómetro H. Metro Orion 3 Star, como electrodo se utilizó HI 2031 para inmersión de sólidos, colocadas sobre la superficie del suelo así como en el seno de los electrolitos a distintos tiempos. La conductividad se determinó con un conductímetro Orion modelo 130, con una constante de celda de  $0.512 \text{ l cm}^{-1}$  y una temperatura de referencia de  $20^\circ\text{C}$ .

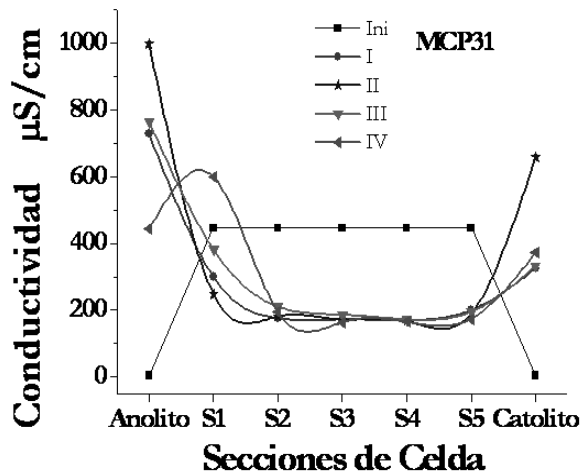


Figura 5. Conductividad eléctrica para cada sección del suelo en los experimentos I, II, III y IV, para el suelo MCP31, a una dilución 1:2.5 Suelo / Agua.

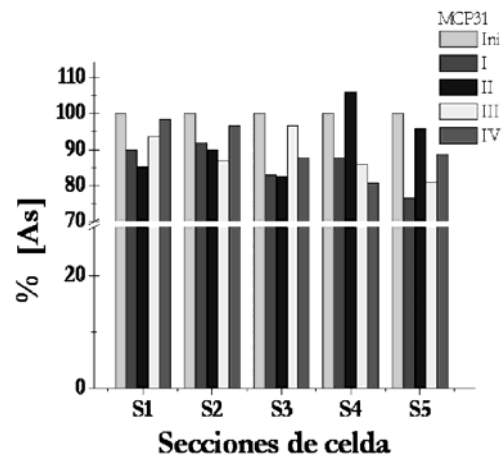


Figura 8. Concentración de As para cada sección del suelo para los experimentos I, II, III y IV, de la muestra MCP31.

Terminados los experimentos, se recuperó y se fraccionó el suelo en 5 secciones como se muestra en la figura 2, se seco a temperatura ambiente en un rango de 20 a 25°C durante 48 horas, las muestras se prepararon por triplicado mediante digestión ácida por el método USEPA 3050B y se analizaron por absorción atómica la concentración de plomo, cadmio y arsénico, se determinó el pH y la conductividad en una dilución de 1:2.5 (suelo / agua) de cada sección. Los resultados se compararon con los obtenidos para una muestra del mismo suelo sin tratar mediante electroremediación.

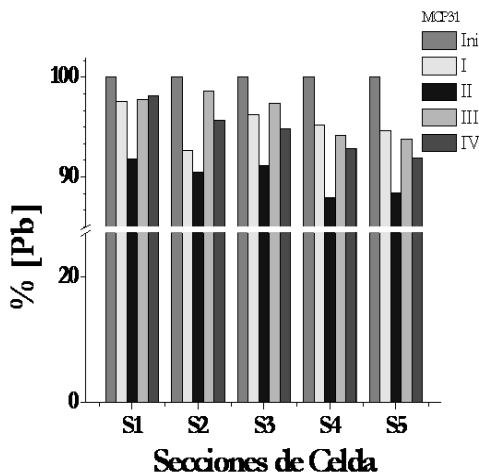


Figura 6. Concentración de Pb para cada sección del suelo para los experimentos I, II, III, y IV de la muestra MCP31.

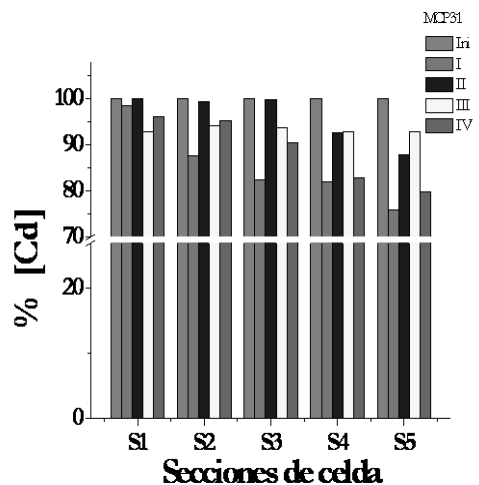


Figura 7. Concentración de Cd para cada sección del suelo para los experimentos I, II, III, y IV de la muestra MCP31.

#### 4. Análisis y Discusión de Resultados

Se determinó que el suelo tiene una textura arenosa (Tabla 2), lo cual indica que la capacidad de almacenamiento y retención de agua de la muestra analizada está condicionada a su textura y esta influye mucho sobre las propiedades físicas y químicas, especialmente en la proporción y magnitud de las reacciones de los suelos, ya que define el espacio sobre el cual ocurrirán las reacciones. Las arcillas junto con la materia orgánica determinan la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Los suelos arenosos no tienen la misma capacidad de almacenar y retener agua como las arcillas, y poseen una CIC de media a baja, en general son fragmentos de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), feldespatos y micas y por eso su inactividad [12]. El suelo analizado presentó unas concentraciones iniciales de [Pb] 815, [Cd] 34, [As] 359 mg kg<sup>-1</sup>

En la Figura 3, se presenta la variación del pH en el anolito y en el catolito durante la realización de los experimentos, I, II, III y IV.

Se observó que el incremento del pH en el cátodo se da de forma rápida durante las primeras 5 horas de experimentación hasta llegar a un valor de 10, después de este tiempo el incremento se va dando de forma paulatina hasta llegar a un valor máximo de 11 durante el tiempo de macroelectrólisis. En el caso del cátodo del experimento I es el que permanece menos alcalino durante el desarrollo

**Tabla 3.** Diseño experimental, combinación de electrolitos y nombres asignados a cada uno de los experimentos planteados para el suelo MCP31.

Experimento	Solución humectante del suelo	pH	C.E $\mu\text{S/cm}$	Anolito	PH	C.E $\mu\text{S/cm}$	Catolito	PH	C.E $\mu\text{S/cm}$
I	CH3COON H4 0.001 M	6.32	123.3	CH3COOH 0.001M	3.4 6	44	CH3COOH 0.001M	3.46	44
II	H2O	6.45	1.4	CH3COOH 0.001M	3.4 6	44	CH3COOH 0.001M	3.46	44
III	H2O	6.45	1.4	H2O	6.4 5	1.4	CH3COOH 0.001M	3.46	44
IV	H2O	6.45	1.4	H2O	6.4 5	1.4	H2O	6.45	1.4

aprecia que las soluciones electrolíticas al inicio de los experimentos presentan pH diferentes, pero conforme transcurre el desarrollo de los mismos, la tendencia que presenta el comportamiento de las soluciones electrolíticas es similar para todos los casos, ya que no influyen electrolitos utilizados en los compartimentos en la variación del pH.

En la Figura 4, se muestra la variación del pH inicial (previo a realizar la macroelectrólisis) comparado con el final (una vez que ha concluido la macroelectrólisis y el suelo ha sido secado a temperatura ambiente) registrado en cada una de las secciones de suelo y para todos los experimentos planteados; el pH se determinó a una relación 1:2.5 suelo/agua.

Se puede observar que en todos los casos, en el anolitos existe una disminución del pH alrededor de 1.5 unidades con respecto al valor inicial, presentando un carácter ácido en todos los experimentos. Por otra parte, la variación inicial y el final del pH en cada una de las secciones son insignificantes con respecto al inicial, mientras que todos los catolitos, presentan tendencias alcalinas, y en algunos se observó un precipitado blanco sobre el electrodo y en las soluciones. En la S1 el pH vuelve a ser prácticamente el mismo, salvo para el experimento II se presenta un aumento de 0.3 unidades con respecto al inicial (ver ampliación) y en el resto de los experimentos en las secciones S2, S3 y S4 la variación del pH es pequeña ya que solo se presenta un aumento de 0.4 unidades, mientras que para S5 el aumento de pH llega hasta las 0.6 unidades (ver ampliación).

A partir de estos resultados se puede decir que la muestra de suelo utilizada poseen una gran capacidad amortiguadora ya que a pesar de las grandes variaciones de pH que se presentan en los suelos durante el desarrollo de las macroelectrólisis, al retirar la imposición del campo eléctrico y darle tiempo al suelo de secarse a temperatura ambiente, este logra estabilizar el pH y solo presenta variaciones, de 0.3 a 0.6 unidades de pH con respecto al inicial, donde se considera que no se alteran las propiedades fisicoquímicas del suelo después de un tratamiento de electrorremediación, y que las variaciones de pH sufridas se podría compensar con la adición de algún fertilizante.

En la Figura 5, se muestra la comparación entre la

En las figuras 6 y 7, se muestran los resultados del análisis por absorción atómica para el plomo y cadmio, de cada una de las secciones del suelo, al finalizar las 24 horas de tratamiento, el suelo se recuperó y fraccionó, se secó a temperatura ambiente, se molió y tamizó para los experimentos I, II, III y IV planteados para el suelo MCP31.

Se observa una disminución de la concentración de plomo en todas las secciones de suelo en todos los experimentos con respecto al inicial, pero la solución que mayor remoción presenta es la utilizada en el experimento II, alcanzándose una disminución en la concentración del 12 % de remoción (98 ppm) para plomo total a un tiempo de 24 horas.

Por otra parte, la variación de la concentración de Cd presenta también una remoción de este elemento prácticamente en todas las secciones de suelo de todos los experimentos, pero se presenta una mejor remoción en el experimento I, alcanzando un 22 % de remoción (7 ppm) para Cd. La mayor remoción que presenta el cadmio con respecto al plomo, bajo las mismas condiciones experimentales, puede ser atribuida a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, que aumenta en medios ácidos, mientras que el plomo presenta mayor afinidad a suelos con materia orgánica [13].

En la Figura 8, se muestran los resultados del análisis por ICP para el Arsénico, de cada una de las secciones del suelo, una vez que este se ha secado a temperatura ambiente, molido y tamizado, para los experimentos I, II, III y IV planteados para el suelo MCP31.

Se puede observar que la disminución de la concentración total de arsénico, disminuye para todos los experimentos y en todas las secciones de suelo, pero se aprecia una mayor remoción para el experimento I, observándose remociones hasta del 22% (79 ppm) menos de la concentración inicial de arsénico en el suelo. La variación de la remoción del arsénico en los experimentos puede ser debido a las diferentes formas en las que se encuentra presente el arsénico como contaminante, el contenido de hierro y manganeso presente en el suelo puede ser adsorbido en los óxidos de éstos metales, y puede desorberse en condiciones reductoras, asimismo la alcalinización del suelo contribuye a aumentar la movilidad del arsénico.

Cabe mencionar que esta remoción se logra a tiempos de electrólisis relativamente cortos, ya que en la literatura se reportan procesos de semanas y/o meses para lograr remociones significativas.

## 5. Conclusiones

- 1) Se determinó que los suelos de tipo arenosos presentan intercambio iónico, esto debido a la diferencia entre la conductividad media al inicio y final de los experimentos.
- 2) Se obtuvo remoción de Pb en todos los experimentos, con mejores resultados cuando se utilizó ácido acético como anolito y catolito (experimento II), alcanzando una remoción del 12 % al final de las 24 horas de tratamiento.
- 3) La concentración de Pb disminuyó con respecto al inicial en todos los experimentos y secciones del suelo, pero se encontraron mejores resultados cuando se utiliza ácido acético como anolito y catolito.
- 4) Para el caso del Cd presenta la misma tendencia en la disminución de la concentración del Pb, pero en este caso el experimento I es el que mayor remoción, alcanzándose cerca del 20 % para las secciones más cercanas al cátodo.
- 5) Para el As se observa una disminución de cerca del 22 % (79 ppm) de la concentración inicial para el experimento I, lo que se puede atribuir a la previa humectación del suelo con un electrolito, así como el control del pH, que favorece la remoción de este contaminante.
- 6) El presente estudio demuestra que es posible la remoción de varios contaminantes metálicos presentes en una muestra de un suelo real, a pesar de las interacciones

presentes (matriz porosa-contaminante) a un potencial e 20 V.

## Referencias

- [1]. ST. Volke, JA. Velazco, Tecnologías de Remediación para suelos contaminados (INE-SEMARNAT, México 2002).
- [2]. RJ. Lynch, A. Muntoni, R. Ruggeri, KC. Winfield, *Electrochim Acta*, **55**, 3432 (2007).
- [3]. MM. Page and CL. Page, *J Environ Eng.* **128**, 208 (2002).
- [4]. KR. Reddy, RE. Saichek, K. Maturi, P. Alan, *Indian Geotechnical J.* **32**, 258 (2002).
- [5]. AN. Alshawabkeh, AT. Yeung, MR Bricka, *J Environ Eng.* **125**, 27 (1999).
- [6]. YB. Acar and A. Alshawabkeh. *Envir Sci and Technol.*, **27**, 2638 (1993).
- [7]. S. Wieczorek, H. Weigand, M. Schmid and C. Marb, *Eng Geology*, **77**, 203 (2005).
- [8]. KR. Reddy, *Geotech Geol Eng* DOI 10.1007/S/10706-008-9235-y.
- [9]. Rutigliano L, Fino D, Saracco G, Specchia V, and Spinelli P, *J Appl Electrochem.* **38**, 1035 (2008).
- [10]. B. Murillo-Rivera, I. González, MT. Oropeza-Guzmán, V. Escobar-Guerrero, EG. Sumbarda-Ramos, *J Appl Electrochem*, **40**, 1145 (2010).
- [11]. B. Murillo, Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Tesis Maestría UAM-I (2006).
- [12]. *Encyclopedia of Soil Science* edited by Ward Chesworth University of Guelph Canada, Published by Springer (2008).
- [13]. M. Moreno Grau, *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana* (Editorial Mc. Graw Hill, 2003).