



ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

“EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE DISTINTOS NIVELES DE INTENSIDAD DE CORRIENTE EN LA TÉCNICA DE ELECTORREMEDIACIÓN PARA RELAVES MINEROS CONTAMINADOS POR Pb Y Hg PROVENIENTES DE PONCE ENRÍQUEZ, AZUAY.”

Trabajo de Titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el grado académico de:

INGENIERO EN BIOTECNOLOGIA AMBIENTAL

AUTOR: GUILLERMO ANDRES RAMOS PARRA

DIRECTOR: Dr. FAUSTO MANOLO YAULEMA GARCES

Riobamba – Ecuador

2019

©2019, Guillermo Andrés Ramos Parra

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

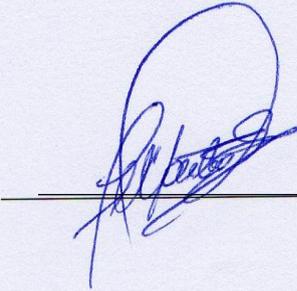
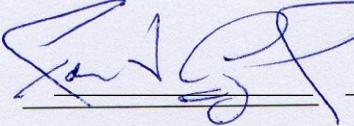
ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

El tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de investigación: *“Evaluación de la influencia de distintos niveles de intensidad de corriente en la técnica de electroremediación para relaves mineros contaminados por Pb y Hg provenientes de Ponce Enríquez, Azuay.”* de responsabilidad del señor: Guillermo Andrés Ramos Parra, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Fausto Manolo Yaulema Garcés
**DIRECTOR DEL TRABAJO DE
TITULACION**

15-07-2019

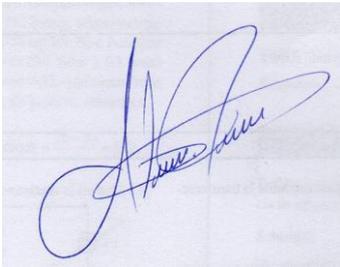
Dr. Roberth Alcides Cazar Ramírez
MIEMBRO DEL TRIBUNAL

15-07-2019

DECLARACION DE AUTENTICIDAD

Yo, Guillermo Andrés Ramos Parra, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados. Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 2019



Guillermo Andrés Ramos Parra

060441025-8

Yo, GUILLERMO ANDRÉS RAMOS PARRA soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en esta Tesis y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Guillermo Andrés Ramos Parra

DEDICATORIA

A mi Dios que siempre me ha colmado de bendiciones, a mis padres, a mi hermano David, a mi novia, a mis amigos y a toda mi familia que de una y otra forma me han brindado su apoyo para culminar con este sueño.

Andrés

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	XIII
SUMMARY	XIV
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1	MARCO TEÓRICO	3
1.1	Antecedentes de investigación	3
1.2	Marco conceptual	6
1.2.1	Suelo	6
1.2.1.1	El suelo y su importancia.....	6
1.2.1.2	El suelo y sus propiedades.....	6
1.2.1.3	Horizontes del suelo.....	7
1.2.1.4	Textura.....	8
1.2.1.5	Estructura.....	10
1.2.1.6	Porosidad.....	11
1.2.1.7	Capacidad de intercambio catiónico.....	12
1.2.1.8	PH del suelo.....	13
1.2.2	Contaminación de suelo.....	13
1.2.2.1	Suelos mineros y la presencia de metales pesados.....	14
1.2.2.2	Capacidad amortiguadora de los suelos.....	16
1.2.2.3	Afectaciones por actividad minera.....	17
1.2.2.4	Toxicología de metales pesados.....	19
1.2.2.5	Plomo.....	19
1.2.2.6	Mercurio.....	21
1.2.2.7	Tecnologías utilizadas en la remediación de suelos.....	22
1.2.2.8	Tecnologías de remediación de suelos.....	23
1.2.2.9	Tratamientos biológicos.....	23

1.2.2.10	Tratamientos térmicos.....	23
1.2.2.11	Tratamientos físico-químicos.....	24
1.2.3	Electrorremediación.....	25
1.2.3.1	Mecanismos de remoción.....	26
1.2.3.2	Electroósmosis en el tratamiento de suelos.....	26
1.2.3.3	Electromigración en el tratamiento de suelos.....	28
1.2.3.4	Electroforesis en el tratamiento de suelos.....	29
1.2.3.5	Electrolisis en el tratamiento de suelos.....	30
1.2.3.6	Calentamiento electroquímico en el tratamiento de suelos.....	32
1.2.3.7	Electrocinética de suelos en el proceso de remediación.....	34
1.2.3.8	Electrodos: Material de construcción.....	34
1.2.3.9	Soluciones electrolíticas en la remediación electrocinética.....	35
1.2.3.10	Ventajas y limitaciones.....	36
1.2.3.11	Tiempo y costos en el tratamiento.....	37
1.2.3.12	Usos del suelo postratamiento.....	37

CAPÍTULO II

2	METODOLOGÍA	38
2.1	Caracterización de relave	38
2.1.1	Muestreo	38
2.1.2	Ubicación del área muestreada	39
2.1.3	Preparación de la muestra	39
2.1.4	Caracterización física, fisicoquímica y mineralógica de la muestra de relave	40
2.1.4.1	Determinación del tamaño de partícula	40
2.1.4.2	Determinación de (pH), y la conductividad eléctrica (CE).....	40
2.1.4.3	Caracterización mineralógica y elemental de la muestra de relave contaminada con metales pesados.....	41
2.1.4.4	Otros parámetros.....	41
2.2	Proceso experimental	42
2.2.1	Diseño e implementación del sistema experimental	42
2.2.2	Preparación de los electrolitos	43
2.2.3	Preparación del agente humectante	43
2.2.4	Condiciones iniciales de operación	44
2.2.5	Diagrama experimental de operación	45
2.2.6	Método estadístico	46

CAPÍTULO III

3	RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
3.1	Caracterización física, química y mineralógica de la muestra de relave	
	minero	43
3.1.1	<i>Caracterización física de la muestra de relave minero</i>	47
3.1.2	<i>Caracterización físico-química de la muestra de relave minero</i>	48
3.1.3	<i>Caracterización química de la muestra de relave minero</i>	49
3.1.3.1	Análisis químico toxicológico de la muestra de relave minero.....	50
3.1.3.2	Análisis químico de la muestra de relave minero por Fluorescencia de Rayos X....	50
3.1.4	<i>Caracterización mineralógica de la muestra de suelo</i>	51
3.2	Identificación de los potenciales óptimos de remediación	52
3.2.1	<i>Pruebas estadísticas</i>	55
3.2.1.1	Análisis de varianzas ANOVA.....	55
3.2.1.2	Prueba de Tukey.....	56
3.3	Análisis de los fenómenos de transporte por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y Fluorescencia de Rayos X	57
3.3.1	<i>Migración iónica de plomo y mercurio en el tratamiento electrocinético</i>	58
3.3.1.1	Migración iónica de plomo y mercurio en la celda.....	58
3.3.1.2	Migración iónica de plomo y mercurio en los pozos.....	60
3.3.1.3	Enriquecimiento de plomo y mercurio en los pozos anódico y catódico.....	61
3.3.1.4	Balance de masas de plomo y mercurio.....	62
3.3.2	<i>Análisis de fluorescencia de Rayos X</i>	64
	CONCLUSIONES	65
	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Antecedentes de investigación de tratamientos electrocinéticos.	5
Tabla 2-1: Diámetros de partícula de suelo.....	9
Tabla 3-1: Disponibilidad relativa de metales retenidos en el relave minero.....	16
Tabla 4-1: Técnicas de tratamientos según el tipo de tratamiento y la ubicación del mismo	22
Tabla 5-1: Cuadro de comparación de técnicas de tratamiento.....	24
Tabla 6-1: Fluidos de mejora aplicados a problemas generados en electroremediación.....	36
Tabla 7-2: Métodos utilizados en los ensayos.....	41
Tabla 8-2: Variables a analizar y tratamientos a aplicar.....	46
Tabla 9-3: Parámetros físicos analizados.	47
Tabla 10-3: Parámetros físicos químicos analizados.....	48
Tabla 11-3: Concentraciones iniciales de los metales pesados Pb y Hg.....	49
Tabla 12-3: Caracterización química inicial.....	50
Tabla 13-3: Composición mineralógica de la muestra de relave.....	51
Tabla 14-3: Resultados promedios de los tratamientos.....	52
Tabla 15-3: Resultados ANOVA.	55
Tabla 16-3: Resultados prueba de Tukey	56
Tabla 17-3: Criterios de discriminación iónica de los iones metálicos Pb y Hg.....	58
Tabla 18-3: Perfil de concentración de Pb y Hg presente en la celda de electroremediación...59	
Tabla 19-3: Contenido total de Pb y Hg en los pozos.....	60
Tabla 20-3: Balance del plomo durante el proceso de electroremediación.....	62
Tabla 21-3: Balance del mercurio durante el proceso de electroremediación.	63
Tabla 22-3: Caracterización química elemental final de la muestra de relave.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Esquema general de las fracciones que componen un suelo.....	7
Figura 2-1: Horizontes del suelo.....	8
Figura 3-1: Triangulo de texturas del suelo.	10
Figura 4-1: Suelo superior que exhibe estructura granular.....	11
Figura 5-1: Porosidad generalizada en suelos arenosos y arcillosos.....	12
Figura 6-1: Principales fuentes de procedencia de metales pesados en el suelo.....	15
Figura 7-1: Promedios de concentración de vapor de mercurio en campamentos.....	19
Figura 8-1: Migración de especies iónicas.....	26
Figura 9-1: Electroósmosis en suelos.....	27
Figura 10-1: Fundamentos del proceso de electromigración en suelos.....	29
Figura 11-1: Fundamentos del proceso de electrolisis en la remediación de suelos.....	32
Figura 12-1: Tipos, posición y disposición de electrodos.....	35
Figura 13-2: Zona de muestreo Planta de Beneficio “La López”	38
Figura 14-2: Celda de electrorremediación para tratar relave minero.....	43
Figura 15-2: Diagrama del proceso experimental.....	45
Figura 16-3: Concentraciones iniciales y finales tras el tratamiento electrocinético.....	53
Figura 17-3: Concentraciones iniciales y finales de mercurio tras el tratamiento electrocinético	54
Figura 18-3: Eficiencia de los tratamientos electrocinéticos Pb y Hg.....	54
Figura 19-3: Perfil de concentración del plomo en la celda.....	59
Figura 20-3: Perfil de concentración del mercurio en la celda.....	60
Figura 21-3: Velocidad de migración iónica del Plomo hacia los pozos anódico y catódico.....	61
Figura 22-3: Masa acumulada de plomo en los pozos anódico y catódico.....	62

INDICE DE ANEXOS

- Anexo A:** Normativas ambientales ecuatorianas aplicables, TULSMA.
- Anexo B:** Caracterización de la muestra de relave minero.
- Anexo C:** Diseño del proceso experimental y las condiciones iniciales de operación, aplicados al tratamiento electrocinético.
- Anexo D:** Resultados de los análisis de electrorremediación aplicados a la muestra de relave minero.
- Anexo E:** Galería fotográfica.

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue determinar el mejor tratamiento electrocinético para remediar relaves mineros contaminados con metales pesados plomo (Pb) y mercurio (Hg) mediante la técnica de electrorremediación. Para este estudio se extrajeron muestras de relave minero del sector “La López” ubicado en el cantón Ponce Enríquez provincia del Azuay, se realizó un análisis inicial para conocer las propiedades físicas, físico químicas y mineralógicas. El tratamiento electrocinético se llevó a cabo utilizando una celda de vidrio con una capacidad de 1200 cm³ para albergar la muestra, la distancia presente entre los electrodos ánodo y cátodo fue de 15 cm, con pozos de 2.5 cm cada uno, que contenían 95 ml de soluciones electrolíticas como el ácido acético glacial 0.1 M y vinagre blanco, se varió el material de los electrodos alternando entre grafito y acero cromado, cada tratamiento duró 24 horas y se los sometió a un campo eléctrico con un voltaje constante de 45 V cambiando la intensidad de corriente (1 A y 2 A), se trabajó con una muestra de 600g de relave minero acondicionada con una solución humectante de sulfato de hierro 0,1 M. Después de haber realizado los cuatro tratamientos electrocinéticos para remediar plomo y mercurio, se concluyó que, ocupando una intensidad de corriente de 2 A, con un voltaje constante de 45 V, utilizando grafito como material de los electrodos y ácido acético glacial como solución electrolítica, se puede obtener eficiencias de remoción de 51.52% para plomo y 39.56% para mercurio, también se verificó luego de análisis de migración iónica que los metales presentes en el sistema tienden a direccionarse a la región anódica. Después de realizar un proceso electrocinético se recomienda la combinación de técnicas como la fitorremediación para devolverle las propiedades propias de un suelo productivo.

PALABRAS CLAVE

<BIOTECNOLOGÍA>, <ELECTRORREMEDIACIÓN>, <MIGRACIÓN IÓNICA >, <RELAVE MINERO>, <AMPERAJE>, <ELECTRODOS>.



SUMMARY

The goal of this research was to determine the best electro-kinetic treatment to remedy contaminated mine tailings with heavy metals lead (Pb) and Mercury (Hg) by using the electro remediation technique. For this study, mining tailings samples were extracted from "La Lopez" sector located in Ponce Enríquez cantón belonging to Azuay province, an initial analysis was carried out to know the physical, chemical and mineralogical properties. The electro-kinetic treatment was conducted using a glass cell with a capacity of 1200 cm³ to hold the sample, the distance between the anode and cathode electrodes was 15 cm, with wells of 2.5 cm each, containing 95 ml from electrolytic solutions such as 0.1 M glacial acetic acid and white vinegar, the electrode material was varied alternating between graphite and chromed steel, each treatment lasted 24 hours and was subjected to an electric field with a constant voltage of 45 V, changing current intensity (1 A and 2 A), a 600g sample of mining tailings was worked with, conditioned with a 0.1 M iron sulfate moisturizer solution. After having performed the four electro kinetic treatments to remedy lead and Mercury, it was concluded that occupying a current intensity of 2 A, with a constant voltage of 45 V, using graphite as electrode material and glacial acetic acid as electrolytic solution, removal efficiencies of 51.52% for lead and 39.56% for mercury can be obtained, it was also verified after ionic migration analysis that the metals present in the system tend to be directed to the anodic region. After performing an electro-kinetic process, the combination of techniques such as phytoremediation is recommended to return the real properties of a productive soil.

KEYWORDS

<BIOTECHNOLOGY>, <ELECTROREMEDIATION>, <IONIC MIGRATION>, <MINING TAILING>, <AMPERAGE>, <ELECTRODES>.



INTRODUCCIÓN

Identificación del problema

El auge en el desarrollo tecnológico, el excesivo consumo de recursos y la alta producción de desechos principalmente mineros, ha generado la presencia de metales pesados en el ambiente, provocando numerosos efectos sobre la salud y rompiendo el equilibrio en el entorno. Estos desechos debido a su naturaleza, al lento desarrollo, a la ineficiencia o inexistencia de las técnicas de manejo, han generado una gran cantidad de pasivos ambientales con metales pesados, compuestos orgánicos y otros materiales peligrosos. El cantón Camilo Ponce Enríquez se encuentra ubicado en el sector suroccidental del país, en la provincia del Azuay, en el límite con las provincias de Guayas y El Oro. La principal actividad económica del cantón es la minería, el incremento de la demanda de la mano de obra ha producido la expansión de la actividad minera, dando como resultado efectos negativos como: contaminación de las aguas de ríos y quebradas, la tala de recursos forestales presentes en bosques primarios ya que estas maderas finas y duras están usando para las galerías de las minas. La electrorremediación representa una alternativa muy eficaz a la hora de utilizarla para el tratamiento y recuperación de suelos contaminados con metales pesados. En Ecuador esta técnica debe ser enfocada a ser utilizada en el sector minero.

Justificación

El aprovechamiento de los recursos naturales en especial el de los suelos y sus riquezas ha sido fundamental para el desarrollo de los pueblos. Actualmente la explotación y uso de los componentes (compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales) de estos recursos ha generado desechos y destrucción de suelos importantes para el beneficio del hombre que cada día ve aminorar sus posibilidades de subsistencia y de armonía con la naturaleza.

Por tal razón es necesario trabajar en las investigaciones que contribuyan a minimizar los efectos de contaminación ambiental. Una de las técnicas a aplicar es la electrorremediación considerando que tiene unas eficiencias de remoción considerablemente altas y su aplicación no es compleja. Este trabajo de investigación cumple dentro de las líneas de investigación de la Facultad de Ciencias como lo es Protección Ambiental y en la sublínea de investigación de la carrera de Ingeniería en Biotecnología Ambiental en Tecnología de Tratamientos de residuos sólidos y efluentes.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la influencia de distintos niveles de intensidad eléctrica en la técnica de electrorremediación para relaves mineros contaminados por Pb y Hg provenientes del Cantón Camilo Ponce Enríquez, Azuay.

Objetivos específicos

- Determinar la concentración de Pb Y Hg inicial del relave minero.
- Construir un prototipo de equipo de electrorremediación de suelos.
- Relacionar los resultados de la interacción Amperaje-Concentración de Pb y Hg en curvas de eficiencia.

CAPITULO I

1. MARCO TEORICO

1.1 Antecedentes de investigación

En los últimos años ,la industria minera ha tenido un gran incremento de producción alrededor de todo el mundo ,centrándose especialmente en los países en vías de desarrollo ,este auge mundial se debe principalmente al incremento de la demanda por parte de países asiáticos como China e India , a su vez el precio de los metales ha incrementado convirtiéndose así en un mercado altamente rentable ,otro factor muy incidente son las políticas económicas y leyes en países en vías de desarrollo que atraen estas inversiones . Entre el 2006 y el 2011 el mercado minero en China tuvo un incremento del 30% con inversiones en África y América latina.

La explotación minera es una de las actividades más contaminantes en el mundo, cada año se producen miles de toneladas de residuos sólidos, líquidos y gaseosos, los cuales la mayoría no cuentan con un tratamiento adecuado generando así un grave problema de contaminación en sus alrededores. En Ecuador la minería a pequeña escala es muy abundante, originando alrededor de 100 t/día de relaves mineros sulfurados, procedentes de la extracción de metales preciosos, quienes no cuentan con adecuados procesos de tratamiento para estos residuos produciendo así grandes cantidades de compuestos de mercurio, cianurados, metales pesados y sólidos en suspensión. (Oikos, 2000, pp. 3-4)

Actualmente existen varias alternativas para tratar estos residuos, centrándose en tres principios básicos: 1) Aislar el contaminante mediante barreras físicas ,2) Reducir la movilidad del contaminante manipulando sus propiedades fisicoquímicas y 3) Reduciendo la concentración del contaminante. El resultado de los tratamientos dependerá de las propiedades del suelo, las características y concentración del contaminante. (Ortiz, Sanz, Dorado y Villar, 2007, p. 22)

Diversas investigaciones alrededor del mundo sobre el empleo de electroremediación en laboratorio, han dado resultados muy favorables cercanos al 95% de remoción cuando esta ha sido aplicada a un solo contaminante ,resultados en campo han tenido variación por las complicaciones en sí que representan trabajar en condiciones reales ,como son condiciones climáticas ,propiedades del suelo ,la tecnología utilizada y los contaminantes a tratar , por eso se han desarrollado algunas variantes al experimento para alcanzar los mejores índices de remoción en el tratamiento . (De la Rosa, Teutli, y Ramírez, 2007)

Una estas técnicas ha sido la remoción mejorada ,este método utiliza aditivos los cuales buscan mantener soluble el contaminante ,se deberá considerar el agente químico y el tipo de contaminante ,no se recomienda utilizar ácidos fuertes ya que pueden alterar la composición del suelo, se ha probado con ácido acético el cual evita un cambio en el pH al despolarizar la reacción en el cátodo, cuando el suelo es rico en carbonatos, hidróxidos ,fosfatos y sulfuros ,se requieren mayor cantidad del tiempo de remediación o a su vez aumentar la cantidad de agentes mejoradores. A final de los años 80 en Estados Unidos se han venido aplicando técnicas de electroremediación a nivel industrial para la recuperación de suelos contaminados con compuestos orgánicos e inorgánicos. (De la Rosa, Teutli, y Ramírez, 2007)

En 1996 se hizo un experimento de extracción de Pb de un campo de pruebas balísticas de la armada estadounidense, obteniendo resultados realmente favorables en 30 semanas de tratamiento, se logró disminuir de 4500 mg/kg a 300 mg/kg de Pb. Otro caso se dio un año después en un terreno de 3700 m² cuando se realizó el tratamiento a compuestos volátiles, BTEX e hidrocarburos totales en un lapso de tiempo de 12 meses, logrando una disminución del 90 % con costos que bordeaban los 25 y 55 dólares por cada 1 tonelada de suelo. (Loó y Chilingar 1997, citado en De La Rosa-Pérez et al., 2007).

TABLA 1-1: Antecedentes de investigación de tratamientos electrocinéticos

ANTECEDENTES DE INVESTIGACIÓN														
N°	Autor / Institución	Voltaje /amperaje	Metal pesado	Tipo de suelo	Tiempo de remediación	Tipo de humectante	Tipo de electrolito	T. cambio electrolito	Tamaño de la celda	Distancia del electrodo	Tipo de electrodos	Con y sin pozo	Tipo de análisis	% remoción
1	(Al-Hamdan y Reddy, 2008) <i>USA</i>	1 V	Cr Ni Cd	Suelos arcillosos - Caolín - Glacial	1,2,3,4 10 d		Agua desionizada	--	Vidrio 1041 cm ³ 24 1x6x7 2cm	20 cm	Papel filtro Piedra porosa	con	MINEQL+	--
2	(García, Ramírez y Reyes, 2011)	20 V	Pb, Cd, As	- Suelo arenoso de minería	24 h	Agua destilada	A: CH ₃ COOH; C: CH ₃ COONH ₄ 0,001 M	--	Acrílico D = 0,045 m L = 0,2 m	10 cm	Ti/RuO	con	Q: EAA	12 % 20 % 22 %
3	(Granda Laso, 2011) <i>UTPL</i>	40 V	Pb, As, Zn	- Zona minera El Pache	8 h 24 h		H ₃ PO ₄ - 0,01 M; CH ₃ COOH- 0,3 M alternand	6 h (H)	Vidrio 2800 cm ³ 30x8x12 cm	5 cm 10 cm 15 cm	Grafito Hierro e = 1 cm	sin	E: F RX Q: EAA	99,9 % 99,9 % 82,49 %
4	(Alcaíno Concha, 2012) <i>U. Chile</i>	20 V	As Cu	- Suelo minero de Puchuncaví	16 h 24 h	H ₂ SO ₄ -0,1M	A: H ₂ SO ₄ - 0,1 M C: H ₂ SO ₄ - 0,1 M	--	Vidrio 1,4 kg 33x7x7 cm	15 cm	Ac. inoxidable	con	Q: ICP m Q: Abs At	<1 % 7 %
5	(Aragón, De la Torre y Guevara, 2014) <i>EPN</i>	10 V 0,1 A	Cu, Cr, Pb, Zn	- Matriz andesítica - Suelo agrícolas - Relaves mineros	6 d	[(NH ₄) ₂ SO ₄] (Fe₂(SO₄)₃) CH ₃ COOH 0,1 M	A: [(NH ₄) ₂ SO ₄] C: Na ₂ SO ₄ 0,1 M	6 h (C)	Vidrio 3 20x8x10 cm	15 cm	Grafito e = 0,5 cm	con sin	Q: EAA M: D RX T: TCLP	95 % 74 %
6	(Mosquera Cisneros, 2014) <i>EPN</i>	10 V 0,1 A	Cu Zn Pb	- Zona minera Ponce Enríquez	104 h	FeSO ₄ -0,1M	A: [(NH ₄) ₂ SO ₄] C: Na ₂ SO ₄ 0,1 M	--	Vidrio 2000 cm ³ 24x8x10 cm	15 cm	Grafito	con	Q: EAA M: MBE T: TCLP	87 % 87 % 93 %
7	(Escobar M y Ocas I, 2016) <i>UPN</i>	10 V, 15 V 20 V, 25 V	Pb	- Suelo tipo arenoso (Relave minero)	24 h	Agua	A:C: CH ₃ COOH 0,01; 0,02 y 0,03 M	-	Vidrio 2000 cm ³ 20x10x10 cm	12 cm	Ac. inoxidable e = 0,32 cm	con	GQ: SGS	45,85 %
8	(Moreno Ascencio, 2017) <i>UAAAN-México</i>	20 V 40 V 1 A 2 A	Cd	- Relave minero	24 h		Agua destilada CH₃COOH-0,1 M Alternando	1 h	Vidrio 1000 cm ³ 20x10x5 cm	15 cm	Grafito	sin	Q: EAA	22 %
9	Alcívar, 2018 <i>ESPOCH</i>	40 V	Pb	- Suelos arcillosos	16 h 24 h		A: (H ₃ PO ₄ - 0,01 M; CH ₃ COOH- 0,3 M C: Agua destilada	6 h (H)	Vidrio 1000 cm ³ 20x10x5 cm	5 cm 10 cm 15 cm	Grafito Hierro	sin	Q: EAA	99,9 %

Fuente: *Cristian Carrera, 2018*

1.2 Marco Conceptual.

1.2.1 Suelo

El suelo es el recurso más importante que tenemos en nuestro planeta, es uno de los sustratos en los cuales se sustenta la vida. Definiéndolo desde el marco de la edafología, es un cuerpo natural tridimensional formado a lo largo del tiempo por alteraciones físicas y químicas de un material original conocido comúnmente como roca madre, establecido bajo condiciones topográficas, climáticas y biológicas (Ortiz Bernard et al., 2007). El suelo desde su evolución se ha compuesto por sólidos, líquidos y gases, caracterizándose por tener capas que se diferencian entre sí llamadas horizontes siendo estos resultados de transferencias, adiciones, pérdidas, cambios de materia y energía a lo largo del tiempo y se espesora desde un manto superficial hasta varios metros de profundidad. (Sposito citado en Volke Sepulveda, Velasco Trejo y De la Rosa Pérez, 2005)

1.2.1.1 El suelo y su importancia

El suelo es una materia que se forma de manera natural, el cual representa una interface entre la atmósfera, litósfera, biosfera e hidrósfera, medios con los cuales se dan interacciones de energía y materia. El suelo por su velocidad lenta de formación y regeneración es un recurso denominado no renovable, caso contrario procesos de contaminación se dan con mayor rapidez haciendo que este se degrade y deteriore. Por eso es tan importante que se dé mayor énfasis en la creación de políticas públicas y leyes para la conservación de este recurso. (Ortiz Bernad et al, 2007, p.7)

1.2.1.2 El suelo y sus propiedades

El suelo está compuesto de minerales, materia orgánica del suelo (SOM), agua y aire (Figura 1-1). La composición y la proporción de estos componentes influyen en gran medida en las propiedades físicas del suelo, incluidas la textura, la estructura y la porosidad, la fracción del

espacio poroso en un suelo. A su vez, estas propiedades afectan el movimiento de aire y agua en el suelo, y por lo tanto la capacidad del suelo para funcionar. (Brady y Waley, 2002).

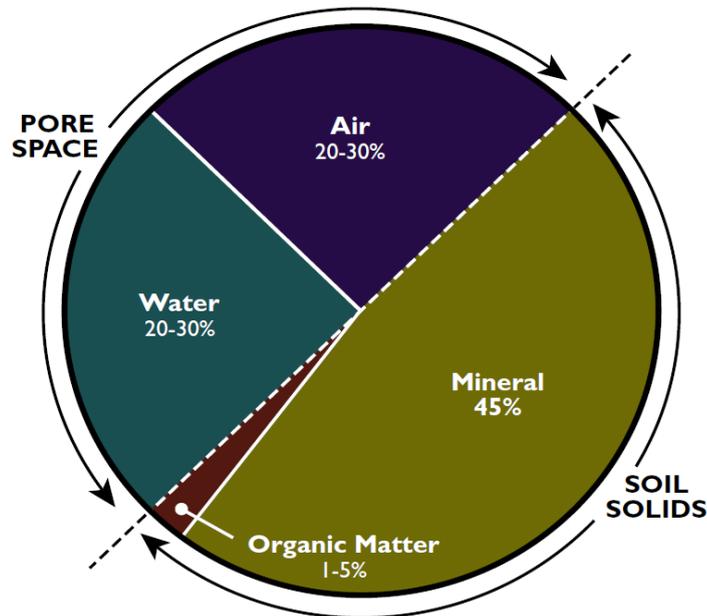


Figura (1-1) Los cuatro componentes del suelo. Los minerales y SOM constituyen la fracción sólida, mientras que el aire y el agua constituyen la fracción del espacio poroso. Un suelo agrícola típico suele tener alrededor de 50% de partículas sólidas y 50% de poros.

Fuente: (Basic Soil Properties, University of Montana)

1.2.1.3 Horizontes del suelo

El desarrollo del suelo es causado por el clima y la materia viva que actúa sobre el material parental (materia mineral u orgánica degradada a partir de la cual se desarrolla el suelo), condicionado por la topografía, a lo largo del tiempo. El resultado de estos procesos es un perfil de suelo de varias capas u "horizontes", cada uno con distintas texturas, estructuras, colores y otras propiedades. La mayoría de los suelos agrícolas se agrupan en cuatro horizontes principales "maestros": O, A, B y C (Figura 2-1). Varias subcategorías pueden ocurrir dentro de estos horizontes y están designadas por una letra minúscula que sigue a la letra mayúscula del horizonte maestro (por ejemplo, Ap. o Bit). El horizonte O es una capa orgánica sobre el suelo mineral que consiste en material orgánico fresco o parcialmente descompuesto y es más común en los suelos boscosos. El horizonte A es la capa superficial del suelo mineral y es el horizonte más afectado por la actividad biológica y humana. Por lo general, tiene el porcentaje más alto de SOM, lo que

a menudo hace que tenga un color más oscuro que el resto del perfil. Debajo del horizonte A estará un horizonte E, generalmente no presente en los pastizales / suelos agrícolas, o un horizonte B, el horizonte de acumulación. El material del horizonte A (o E), como la arcilla y los carbonatos, se lixivian hacia abajo y se acumulan en el horizonte B. El horizonte C representa el material padre degradado. El lecho rocoso (designado por R) o una acumulación profunda de materiales depositados por el viento, el agua, los glaciares o la gravedad a menudo se encuentran debajo del horizonte C. No todos los suelos tendrán cada horizonte o sub horizonte presente. (Brady y Weil, 2002).

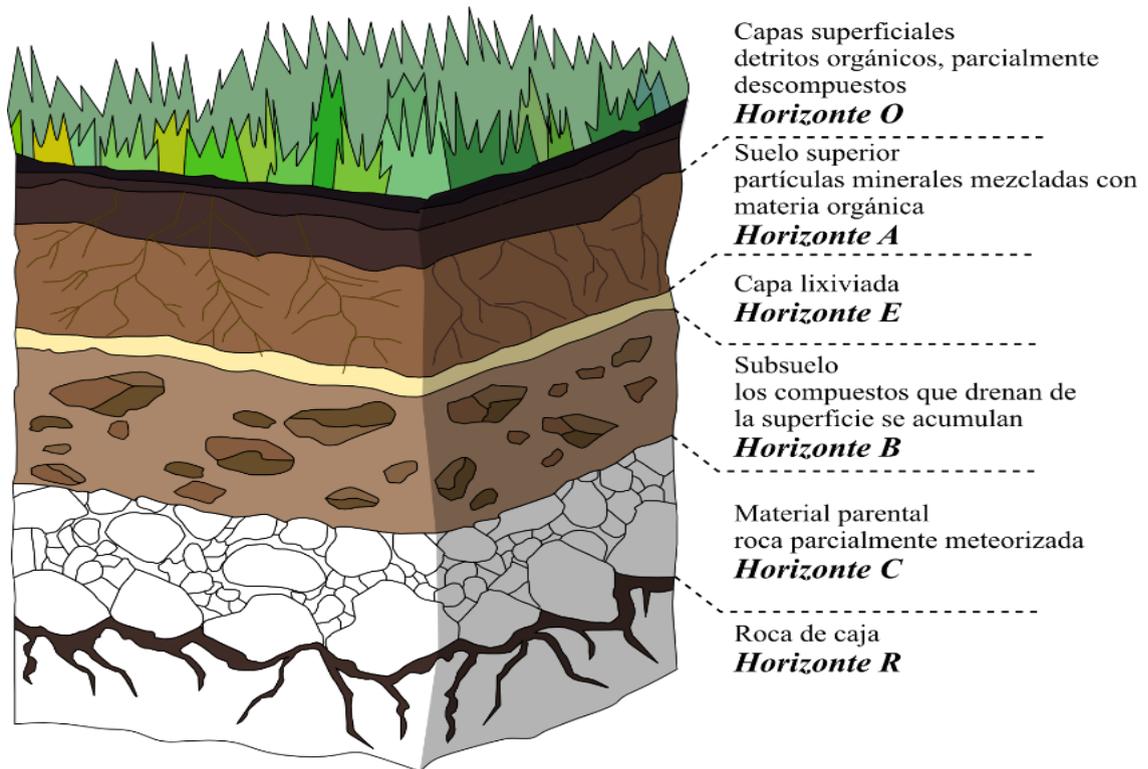


Figura (2-1) Horizontes del suelo

Fuente: (Basic Soil Properties, University of Montana)

1.2.1.4 Textura

La textura es la proporción de tres partículas minerales, arena, limo y arcilla, en un suelo. Estas partículas se distinguen por su tamaño y constituyen la fracción mineral fina (Tabla 2-1).

Tabla 2-1: Diámetros de partícula de suelo

Fracción del suelo	Sistema del Dpto USA	Sistema Internacional
	Diámetro en mm	Diámetro en mm
Arena muy gruesa	1,0 - 2,0	
Arena gruesa	0,5 – 1,0	0,2 – 2,0
Arena media	0,25 – 0,5	
Arena fina	0,1 – 0,25	0,02 – 0,2
Arena muy fina	0,005 – 0,1	0,002 – 0,02
Limos	0,002 – 0,05	
Arcilla	< 0,002	< 0,002

Fuente: (López y López, 2013, p.26)

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Las partículas de más de 2 mm de diámetro (la "fracción mineral gruesa") no se consideran en textura, aunque en ciertos casos pueden afectar la retención de agua y otras propiedades. La cantidad relativa de varios tamaños de partícula en un suelo define su textura, es decir, si se trata de una arcilla, franco, franco arenoso u otra categoría de textura (Figura 3-1). La textura es el resultado de la "intemperie", la descomposición física y química de las rocas y los minerales. Debido a las diferencias en composición y estructura, los materiales se desgastarán a diferentes velocidades, lo que afectará la textura del suelo. (López y López, 2013, p.26)

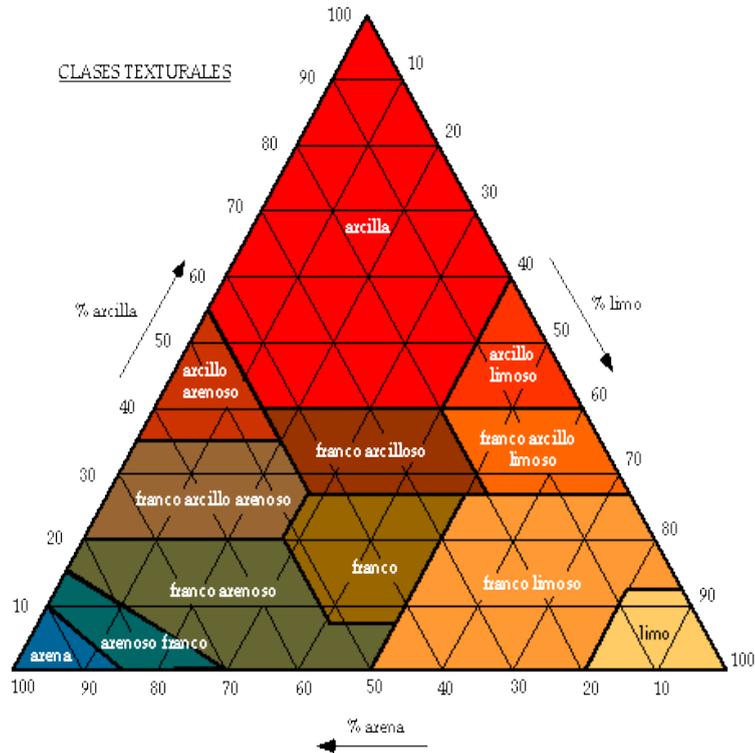


Figura (3-1) Triángulo de texturas del suelo.

Fuente: (USDA: citado en EPA, 1996, p.19)

1.2.1.5 Estructura

La estructura del suelo es la disposición y la unión de partículas del suelo en grupos más grandes, llamados agregados o "peds". La agregación es importante para aumentar la estabilidad contra la erosión, para mantener la porosidad y el movimiento del agua en el suelo, y para mejorar la fertilidad y el secuestro de carbono en el suelo (Nichols et al., 2004). La estructura "granular" consiste en peds esféricas poco compactados que están pegados entre sí principalmente por sustancias orgánicas (Figura 4-1).



Figura (4-1) Suelo superior que exhibe estructura granular.

Fuente: (Basic Soil Properties, University of Montana)

La estructura granular es característica de muchos horizontes A, particularmente aquellos con alto contenido de SOM y actividad biológica. Los peds más grandes, en forma de placas, bloques o prismas, se asocian comúnmente con el horizonte B y se forman mediante procesos de contracción y sustancias adhesivas (Gardiner y Miller, 2004). A medida que el suelo se hincha (se moja o se congela) y luego se encoge (se seca o se deshiela), se forman grietas alrededor de las masas de suelo, creando peds. Los peds se mantienen juntos y en su lugar a través de la adhesión de sustancias orgánicas, óxidos de hierro, arcillas o carbonatos.

1.2.1.6 Porosidad

Muchos procesos importantes del suelo tienen lugar en los poros del suelo (el aire o los espacios llenos de agua entre las partículas). La textura y la estructura del suelo influyen en la porosidad al determinar el tamaño, el número y la interconexión de los poros. Los suelos de textura gruesa tienen muchos poros grandes (macro) debido a la disposición suelta de partículas más grandes entre sí. Los suelos de textura fina están más dispuestos y tienen más (micro) poros (Figura 5-1). Los macro poros en suelos de textura fina existen entre agregados. Debido a que los suelos de textura fina tienen macro y micro poros, generalmente tienen una mayor porosidad total, o suma de todos los poros, que los suelos de textura gruesa.



Figura (5-1) Porosidad generalizada en suelos arenosos y arcillosos

Fuente: (López y López, 2013, p.16).

A diferencia de la textura, la porosidad y la estructura no son constantes y pueden ser alteradas por la gestión, el agua y los procesos químicos. El cultivo a largo plazo tiende a disminuir la porosidad total debido a una disminución en la SOM y en los pedos grandes. La corteza y la compactación de la superficie disminuyen la porosidad e inhiben la entrada de agua en el suelo, posiblemente aumentando la escorrentía y la erosión de la superficie. Los suelos calcáreos y afectados por la sal también pueden alterar la porosidad y la estructura. En general, aumentar los niveles de SOM, reducir la extensión de la perturbación del suelo y minimizar la compactación y la erosión aumentará la porosidad del suelo y mejorará la estructura. (Brady y Weil, 2002)

1.2.1.7 Capacidad de intercambio catiónico

La mayoría de las interacciones químicas en el suelo ocurren en las superficies coloidales debido a sus superficies cargadas. Debido a su composición química y gran área de superficie, los coloides tienen superficies cargadas que pueden absorber o atraer iones (partículas cargadas) dentro de la solución del suelo. Dependiendo de la carga, el tamaño y la concentración del ion en el suelo, se puede absorber y mantener en la superficie coloidal o intercambiar con otros iones y liberar a la solución del suelo. La capacidad del suelo para absorber e intercambiar iones es su "capacidad de intercambio". Si bien las cargas positivas y negativas están presentes en las

superficies coloidales, los suelos de esta región están dominados por cargas negativas y tienen una carga general negativa (neta). Por lo tanto, se atraen más cationes (iones positivos) a los sitios de intercambio que los aniones (iones negativos), y los suelos tienden a tener mayores capacidades de intercambio de cationes (CEC) que las capacidades de intercambio de aniones (AEC). Los suelos de textura fina suelen tener una mayor capacidad de intercambio que los suelos gruesos debido a una mayor proporción de coloides. (Volke y Velasco Trejo, 2002, p.18)

1.2.1.8 PH

El pH del suelo se refiere a la acidez o alcalinidad del suelo y es la medida de los iones de hidrógeno (H^+) en el suelo. Una alta cantidad de H^+ corresponde a un valor de pH bajo y viceversa. La escala de pH varía de aproximadamente 0 a 14, siendo 7 neutro, inferior a 7 ácido y superior a 7 alcalino (básico). El pH del suelo puede afectar la CEC y la AEC al alterar la carga superficial de los coloides. Una mayor concentración de H^+ (pH más bajo) neutralizará la carga negativa en los coloides, lo que disminuirá la CEC y aumentará la AEC. Lo contrario ocurre cuando el pH aumenta. (Aragón Tobar, 2013, p.7).

1.2.2 Contaminación del suelo

La contaminación de los suelos es una degeneración producida cuando se rompe el equilibrio natural debido a la introducción de sustancias en concentraciones que rebasan los niveles permitidos y vuelven tóxico este sistema e impide su desarrollo normal. Estas alteraciones provocan que se pierda su capacidad normal de amortiguación, logrando así un cambio negativo en sus propiedades. Estos cambios pueden traer algunas consecuencias como salinización, acidificación, deficiencia de nutrientes pérdida de su productividad. (Galán y Romero, 2008 p.48)

Un suelo contaminado también puede producirse de forma natural por interacciones con la hidrosfera, litosfera, organismos bióticos y abióticos que habitan en él, sin embargo, actividades antropológicas como la industria son las que más contribuyen a destruir el equilibrio del suelo. La industria minera es una de las actividades más contaminantes, pues generan residuos sólidos, líquidos y gaseosos altamente tóxicos que exceden los límites permisibles en normativas ambientales. (Urbano et al., 2007, p. 2; Sepúlveda et al., 2012, p. 20).

El aprovechamiento de la minería en Ecuador se encuentra dirigida a la extracción de metales preciosos como oro y plata (8-11t/año) y 6 t/año respectivamente).Estas explotaciones en su mayoría se realizan de forma artesanal sin que cuenten con un plan adecuado de procesamiento y manejo de residuos ,lo cual genera una gran cantidad de pasivos ambientales y desechos con un alto contenido de metales pesados como lo es el cobre,plomo,zinc,mercurio,compuestos cianurados y sólidos en suspensión (Oikos, 2000, pp. 3-4).

Solo las grandes empresas mineras cuentan con planes adecuados para la disposición de estos residuos, pero la mayoría de extractoras mineras no cuentan con planes de mitigación y remediación ambiental adecuados y estos se vierten directamente al ambiente, a pesar de que existe una normativa ambiental vigente y varias otras leyes que buscan proteger de estos problemas, pero el escaso control y corrupción de los entes controladores han hecho que se del incumplimiento de las mismas. (Oikos, 2000, p. 3)

Una disposición incorrecta de residuos mineros altera negativamente las características fisicoquímicas y biológicas del suelo debido a la alta carga contaminante con la que cuenta lo cual representa un alto riesgo para el ambiente y para la salud de las personas. (Pastor y Sabroso, 2004, p. 12).

1.2.2.1 Suelos mineros y la presencia de metales pesados

La industria minera produce una alta cantidad de residuos tóxicos tales como ácidos, bases, hidrocarburos aromáticos mono y poli cíclicos, metales pesados entre otros, siendo estos últimos los más perjudiciales para el medio ambiente (Pastor y Sabroso,2004, p.15)

Estos metales pesados son sustancias que bordean densidades que rebasan fácilmente los 4 g/cm³, los encontramos de forma natural en la corteza terrestre como elementos trazas, añadidos como elementos originarios o siendo parte estructural de sulfuros, carbonatos, óxidos e hidróxidos involucrados en procesos de degradación del suelo. En organismos vivos, estos metales pesados son muy importantes para mantener una homeostasis en un sistema vivo, estos se encuentran en cantidades bajas y se los denominan esenciales (Fe,Mn,Zn,B,Co,etc),caso contrario existen otros que no cumplen ninguna función vital y cuando se encuentran en cantidades altas pueden llegar a ser muy tóxicos para el organismo, provocando así múltiples afectaciones y a estos se los conocen como no esenciales(Cd,Hg,Pb,etc). (Valls y De Lorenzo, 2002, p.328).

En las actividades desarrolladas en la extracción de minerales metálicos, se liberan metales pesados y una serie de contaminantes en concentraciones superiores a las permitidas, los cuales afectan al equilibrio de los ecosistemas circundantes constituyendo un riesgo alto para la salud de todos los seres vivos que se encuentran en ese hábitat. En la figura (6-1) se muestran las principales fuentes de procedencia de metales pesados en el suelo.

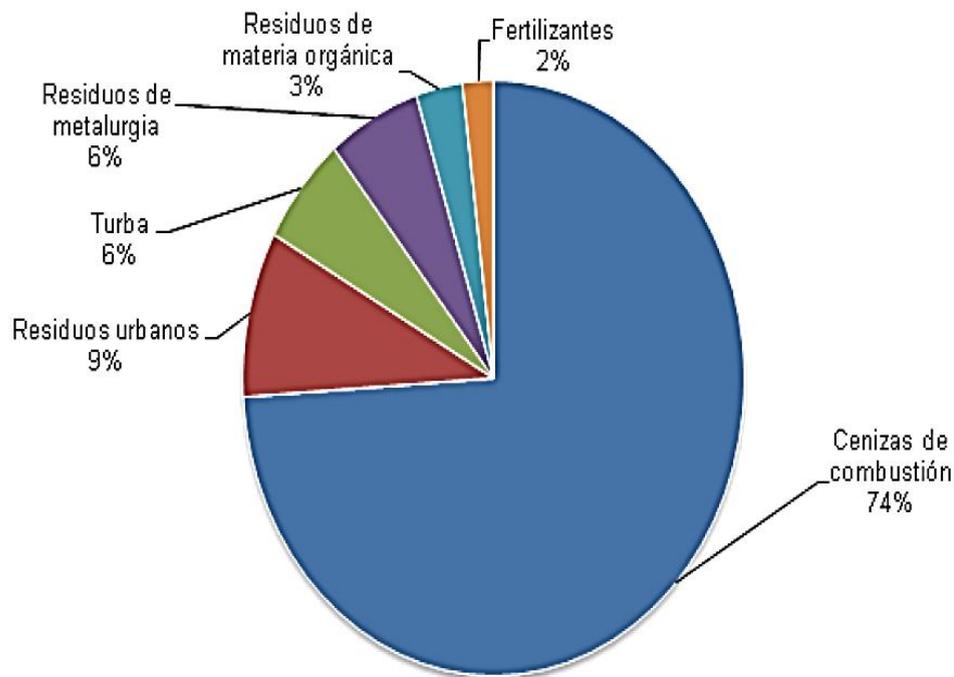


Figura (6-1) Principales fuentes de procedencia de metales pesados en el suelo

Fuente: (Ortiz et al., 2007, p. 12)

Algo muy importante a tomar en cuenta es la forma química en la cual se encuentra un metal en un sustrato, siendo incluso más importante que la cantidad total del metal presente, ya que de esto dependerá crucialmente la movilidad, solubilidad y biodisponibilidad de un elemento en el suelo y determinara su comportamiento como agente toxico. (Mulligan, Yong y Gibbs, 2001, p. 195).

Durante los diferentes mecanismos de tratamientos de suelos contaminados con metales pesados, estos actúan insolubilizando ,transformando o neutralizando en otras especies químicas ,mas no destruyen a estos elementos , estos procesos lo que logran es reducir la toxicidad de estos elementos y así ayudar al proceso de remediación, por este motivo siempre es prudente tener un seguimiento adecuado del mecanismo llevado a cabo para tratar estas sustancias ya que pueden generar otras incluso más toxicas. (Galán y Romero, 2008, p. 52).

En la tabla 3-1 se muestra la disponibilidad relativa de metales retenidos en el suelo.

Tabla 3-1. Disponibilidad relativa de metales retenidos en el suelo.

Forma del metal en el suelo	Movilidad – disponibilidad relativa
Iones simples o complejos en solución	Fácil
Cationes de cambio	Media
Metales quelatados por compuestos orgánicos	Baja
Metales adsorbidos sobre partículas de suelo	Baja
Compuestos metálicos precipitados sobre partículas de suelo	Disponibles cuando se disuelve el compuesto
Metales asociados o incorporados a una matriz biológica	Disponibles cuando se descompone la matriz
Metales asociados o formando parte de la estructura de un mineral	Disponibles cuando se meteoriza/destruye el mineral

Fuente: (Galán y Romero, 2008, p. 51)

1.2.2.2 Capacidad amortiguadora de los suelos

La potencia amortiguadora de un suelo se fundamenta en la posibilidad que tiene este para inhabilitar los efectos tóxicos de los contaminantes, modificándolos en especies no tóxicas para el medio. Estos fenómenos se llevan de forma natural ayudados por factores como precipitaciones, intercambio iónico, pH, contenido de materia orgánica, biodegradación de organismos vivos presentes en el suelo. (Ruda, Mongiello y Acosta, 2004, p. 34).

El suelo funciona como un gran sistema de depuración que actúa limitando la movilidad y la disponibilidad de varias especies contaminantes. Esta función amortiguadora se fundamenta en la neutralización, degradación, disolución, precipitación, procesos de oxidación o reducción y formación de complejos insolubles. (Díez, Simón, García, Dorronsoro y Aguilar, 2002, p. 239)

Diez et al (2002) definieron el término carga crítica que se la conoce como “la cantidad máxima de un determinado componente que puede ser aportados a un suelo sin que se produzcan efectos nocivos sobre la estructura y funcionamiento del ecosistema”.

Si realizamos un estudio de la actividad minera, la mayoría de residuos sólidos generados contienen altas cantidades de sulfuros que permiten la liberación de metales pesados gracias a su oxidación, los cuales se almacenan en la superficie del suelo y ayudan a la contaminación de aguas freáticas. (Oikos, 2008, p. 5).

1.2.2.3 Afectaciones por actividad minera

En la recuperación de metales preciosos se requiere la utilización de sustancias químicas y enormes cantidades de agua en los pozos de extracción, en este proceso existen especies químicas que son propias del suelo y que, combinadas con los productos químicos, producen residuos altamente tóxicos. Estos residuos tóxicos generados de procesos mineros de relaves y escombros, están contenidos con azufre, cadmio, plomo, arsénico, molibdeno, cianuro libre y compuestos fenólicos. (Lopez, S. Ainzua y C. Z. y P. Vasconi, p.24 ,2009)

En las zonas mineras de Ecuador en provincias como El Oro y Azuay los principales problemas de acidificación se dan en ríos y aguas subterráneas producto del drenaje de cunetas, corredores subterráneos, relaves, escorias, disolución oxidativa y lixiviación de sulfuros metálicos, como la pirita. Una investigación hecha por el Ministerio de Ambiente del Ecuador (MAE) dio como resultado que hay mayor posibilidad de ingreso de metales pesados al organismo humano y peces en épocas veraniegas que en invierno. El estudio reveló que en Puyango Viejo, las concentraciones de Pb en verano van entre 3973 y 5081 ug/g y en época lluviosa el Pb presenta una disminución a 269 y 345 ug/g, también se encontró Pb en agua con un tratamiento de filtración en una concentración de 5.5 ug/L .De igual manera a medida que el agua baja por la cuenca del Rio Calera se ve un notable incremento del mineral (32.7 ug/L). En un estudio del MAE del 2006, en la parte alta de la cuenca del Rio Puyango se encontró Pb en concentraciones de 8.7 ug/g en plantaciones de café. (UNEP, 2006)

En una investigación realizada por Tarras-Wahlberg en las parroquias de Arcapamba y Malvas se evidenció una bioacumulación de Pb en cultivos de café y cacao en concentraciones DE 0.12 y 0.78 ug/g respectivamente, a su vez también encontraron en larvas bénticas de insecto megaloptero concentraciones entre 100 y 800 ug/g y en el mismo trabajo en el Rio Amarillo se encontro en un pez Life (*Trichomycterus punctulatus*) concentraciones de Pb de 20ug/g. (Tarras-Wahlberg, 2001)

En Zaruma y Portovelo se hizo un estudio similar al de Tarras, el cual corrobora la contaminación de Pb en peces en la cuenca baja del Rio Puyango, resultado del pésimo manejo de residuos tóxicos. Este evidenció concentraciones altas de Pb en peces sábalo (*Brycon atrocaudatus*) (1.3ug/g) y el pez dorado (*Bryconamericus peruanus*) (1.2 ug/g), en comparación con peces vieja (*Aequidens rivulatus*) (0.25ug/g) y los peces ciego (*Cetopsigoton occidentalis*) (0.28 ug/g) quienes presentan menores concentraciones, pero que sobrepasan los valores establecidos por organismos relacionados con la salud humana (0.1ug/g). (Who, 1995 p.188).

Las descargas de contaminantes producto de la actividad minera conlleva a una reducción del nivel de vida de sus pobladores ,ya que por la bioacumulación de Pb y otros metales pesados en agua y en alimentos estos llegan al organismo provocando graves alteraciones, aun no se tienen estudios completos de cómo afecta la actividad minera en estas poblaciones pero se tienen varios datos de bioacumulación en algunos sectores mineros .Resultados de un estudio, nos dio datos muy alarmantes, el 52% de la población de Portovelo presentaban manifestaciones de intoxicación por Hg, al igual que el 57% de individuos en Zaruma y sus alrededores .Otros análisis realizados a 230 personas de Portovelo (100), Puyango Viejo (69) y La López (60) mostraron niveles máximos de Pb en sangre y de mercurio en orina y sangre.(Martínez y Santos,1994)

En el cantón Ponce Enríquez durante el proceso de obtención de oro, se realizan una serie de procesos ,entre los cuales se añade mercurio metálico, procedimiento que recibe el nombre de amalgamación, la misma de que consiste en una mezcla de mercurio líquido con material de la mina , en la cual el mercurio se añade a finas partículas de oro, se tiene un aproximado de dos gramos de mercurio se utiliza para extraer un gramo de oro, después para recuperar el oro ,se calienta esta amalgama a 700 C con soplete de GLP ,puede ser en presencia de ácido nítrico o no ,esto provoca que el mercurio se evapore y sea expulsado a la atmosfera circundante, se puede recuperar en un 90% con la utilización de campanas o retortas cerradas. El oro recuperado llega al 99% de concentración y puede ya ser comercializado. El peso de las emisiones de mercurio a la atmosfera es elevado, estas son inhaladas por trabajadores mineros y precipitan sobre el terreno y la vegetación. La concentración permisible para el mercurio según American Conference of Governmental Industrail Hygienists en el aire establecido general es de 0.05 mg/m³.

En la figura (7-1) se muestra el promedio de concentración de vapor de mercurio en campamentos en relación al máximo admisible.

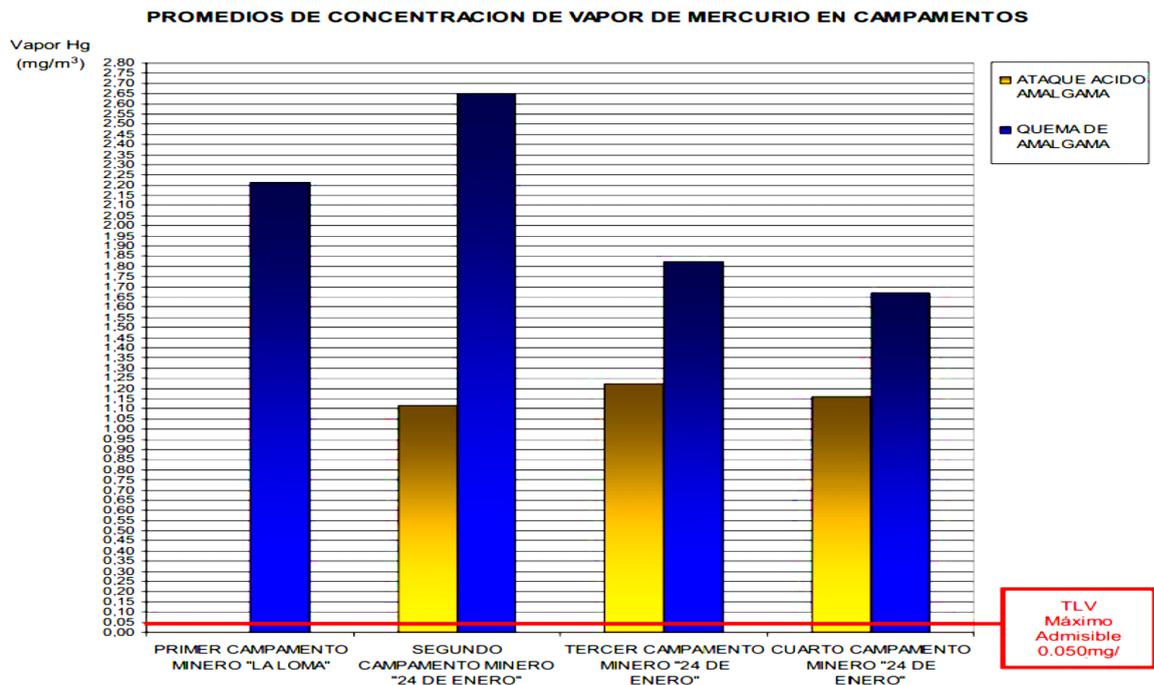


Figura (7-1) Promedios de concentración de vapor de mercurio en campamentos

Fuente: Proyecto "Estudio de la generación de vapores de mercurio en la extracción de oro y sus efectos en los trabajadores de un área minera en el cantón Camilo Ponce Enríquez" Autores: Carrillo G., Astudillo A. / DIUC y CEA, U. Cuenca.

1.2.2.4 Toxicología de los metales pesados

1.2.2.5 Plomo

El plomo es un metal pesado tóxico conocido por causar una extensa contaminación ambiental debido a su persistencia y transportabilidad ambiental. La naturaleza no biodegradable del plomo es la razón principal de su persistencia en el medio ambiente. Encuentra su uso en diversas actividades de industrialización y minería debido a sus propiedades físicas y químicas distintivas. El uso generalizado del metal da como resultado una mayor exposición humana que se atribuye a una carga de enfermedad considerable que afecta de manera desproporcionada al mundo en desarrollo, particularmente debido a la falta de regulaciones y políticas estrictas. (Navas-Acien A, Guallar E, Silbergeld, 2007, p.472)

La exposición continua al plomo, incluso en niveles bajos, sigue siendo un problema de salud pública, especialmente entre las minorías étnicas y los grupos socioeconómicamente

desfavorecidos. Se sabe que el plomo en el agua potable es una fuente importante de consumo de plomo durante décadas. Otras fuentes potenciales de plomo son dulces, medicinas tradicionales, vajillas de cerámica, joyas y juguetes para niños, adornos para ropa, llaveros y otros objetos metálicos o pintados, así como productos que incluyen vinilo, plástico y caucho. Desde la interrupción de la producción de gasolina con plomo, las pinturas ricas en plomo son la principal fuente de exposición humana a nivel mundial. (Pollack AZ, Mumford SL, Mendola P, 2007, pp. 119-121)

El plomo está disponible en forma orgánica e inorgánica y su tasa de absorción depende de la forma físico-química y la condición del individuo expuesto. El plomo inorgánico no se metaboliza, sino que se distribuye y se deposita en los tejidos blandos y los huesos, y se excreta directamente. El plomo orgánico utilizado como aditivo en la gasolina, se absorbe fácilmente a través de la piel y el tracto respiratorio. El plomo inhalado se absorbe casi por completo, mientras que la absorción del plomo ingerido es de aproximadamente 10 a 15%. La tasa de absorción es mayor en mujeres embarazadas y en niños, lo que puede aumentar aún más durante el estado de ayuno. El plomo circulante tiene una vida media de alrededor de 40 días, después de lo cual se deposita en el hueso durante décadas y se libera lentamente. (Wani AA, Ara A, Usmani JA ,2015 p.54)

Según las pautas del Centro de Control de Enfermedades, el nivel de plomo en sangre (BLL) 5 lg / dl se considera alto para adultos y niños, aunque ningún valor del plomo en la sangre se considera seguro frente a los efectos dañinos del metal. La toxicidad del plomo es un importante problema de salud pública en los países desarrollados y en desarrollo. La exposición al plomo tanto aguda como crónica tiene el potencial de causar muchos efectos sistemáticos perjudiciales, como hipertensión, anemia franca, deficiencias cognitivas, infertilidad, desequilibrios inmunitarios, retraso del desarrollo dental esquelético y decíduo, deficiencia de vitamina D y efectos gastrointestinales. Los mecanismos subyacentes para todos estos efectos sistémicos no se han aclarado completamente. Sin embargo, la causa más plausible es el daño de los radicales libres. (Vaziri ND, Gonick HC, 2015)

El plomo es un catión divalente que puede sustituir al calcio en múltiples niveles que afectan a varias vías de señalización celular. Las bases moleculares de la exposición al plomo que resultan en varios efectos sistémicos están siendo ampliamente exploradas. Los informes incluyen polimorfismos de un solo nucleótido, modificaciones epigenéticas en individuos susceptibles, y los informes más recientes también presentan moléculas de ARN reguladoras - miARN. Sin embargo, se identifican muchas dianas genéticas, pero sus posibles mecanismos aún son un área a explorar. (Gerald V, Carvalho M, Goncalves-Rosa N, 2016)

1.2.2.6 Mercurio

El mercurio (Hg) existe naturalmente como Hg elemental, en compuestos mercúricos y mercúricos inorgánicos, y en compuestos de Hg orgánicos. Se sabe que estos 3 tipos de Hg tienen diferentes efectos tóxicos y para la salud. Las formas elementales e inorgánicas de Hg se absorben predominantemente a través del tracto respiratorio, mientras que el Hg orgánico se absorbe principalmente y se bioacumula a través del tracto gastrointestinal debido a su naturaleza altamente lipofílica. El Hg se elimina del cuerpo humano a través de la orina o las heces, y en un estudio japonés se encontró que la vida media del Hg total en la sangre era de 57 días en promedio. (Genchi G, Sinicropi MS, Carocci A, Lauria G, Catalano A, 2017)

En los datos de la Encuesta Nacional de Examen de Salud y Nutrición (NHANES) 2011-2012, la media geométrica (intervalo de confianza [IC] del 95%) de las concentraciones de Hg en sangre en asiáticos fue de 1.93 µg / L (1.65 a 2.27 µg / L), que fue el más alto de todas las razas. En el mismo estudio, se encontraron niveles de 2.58 µg / L en participantes chinos, 1.29 µg / L en indios y 2.48 µg / L en otros subgrupos asiáticos. Sin embargo, la media geométrica (IC del 95%) de las concentraciones de Hg en sangre en la Encuesta Nacional de Salud Ambiental de Corea (KoNEHS) de 2012 y 2015 fue de 3.08 µg / L (2.96 a 3.21 µg / L) y de 3.11 µg / L (3.02 a 3.21 µg / L), respectivamente, que fueron más altos que los hallazgos de NHANES para los asiáticos en 2011-2012. (Awata H, Linder S, Mitchell LE, Delclos GL, 2017, p.117)

La toxicidad de la exposición a Hg de alto nivel es bien conocida por la enfermedad de Minamata en Japón, cuyos brotes se produjeron en 1956 y 1965 debido al consumo de mariscos contaminados con Hg. Además de la toxicidad neurológica, los niveles altos de exposición a Hg afectan a diversos órganos humanos, incluidos los sistemas cardiovascular, endocrino, reproductivo e inmunitario. Se ha sugerido que los mecanismos de su toxicidad implican degeneración, estrés oxidativo y cambios en el metabolismo energético de la célula, pero no se entienden completamente. (Fernandes Azevedo B, Barros Furieri L, Peçanha FM, Wiggers GA, Frizzera Vassallo P, Ronacher Simões M, 2012)

1.2.2.7 Tecnologías utilizadas en la remediación de suelos

Las tecnologías de remediación de suelos son todos los procedimientos los cuales buscan reducir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante, esto se logra mediante la modificación

o alteración de la especie toxica, mediante aplicaciones físicas, químicas o biológicas (Alcaino Concha, 2012).

Se ha realizado una clasificación de estas técnicas tomando en cuenta la ubicación del suelo mientras se efectúa el tratamiento: técnicas in situ, que son realizadas en el mismo terreno y/o técnicas ex situ, en el cual se efectúa una excavación del suelo para tratarlo en el lugar de origen (on-site) o en el caso de trasladarlo a otro sitio(off-site) (Lopez y Lopez, 2013, p.12).

Tabla 4-1 Técnicas de tratamientos según el tipo de tratamiento y la ubicación del mismo.

Tratamiento	In Situ	Ex Situ
Biológicos	Bioventeo Biorremediación Fitorremediación	Biorreactores Biopila Compostaje
Térmicos	Pirolisis	Descontaminación por gases calientes Pirolisis Deserción térmica
Físico-químicos	Oxidación Química Electrorremediación Extracción de vapores Enjuague de suelos	Extracción química Oxi-reducción química Deshalogenación Lavado de suelos

Fuente: (Risco et al., 2016, p.16).

Realizado por: Andrés Ramos ,2019

1.2.2.8 Descripción de las tecnologías de remediación de suelos.

Al momento de implementar cualquier tratamiento o tecnología de remediación se debe conocer las características del suelo y de el o los contaminantes a tratar, así como también la micro y macro biota existente en el medio, los cuales tengan potencial degradador de contaminantes. La selección de estos tratamientos dependerá mucho de su eficacia y la factibilidad técnica-económica y su eficiencia. (Alcaino Concha, 2012)

1.2.2.9 Tratamientos Biológicos

Basados en la utilización de organismos biológicos los cuales interaccionan logrando que se degraden, transformen o se remuevan especies químicas tóxicas o volverlas menos tóxicas para el ambiente circundante (Moreno Ascencio, 2017). Existen dos tipos de tratamientos biológicos, uno in situ, que es cuando los microorganismos están presentes en el suelo o se inoculan directamente en la zona de tratamiento, y los ex situ, que es cuando se extrae el material contaminado y se le realiza la remediación ya sea en fase sólida como semisólida, estos tratamientos se dan con la utilización de biorreactores con aireación y aspas de agitación teniendo en cuenta siempre que estos se den en condiciones adecuadas (López y López, 2013).

1.2.2.10 Tratamientos térmicos

Estos tratamientos funcionan produciendo calor en el subsuelo logrando que se incremente la velocidad en que se volatilizan los tóxicos semi volátiles ayudando a mejorar su liberación. “Cuando se realiza procesos in situ se utilizan pozos cuya estructura resista la elevada temperatura. En estos tratamientos se ocupan campos eléctricos, ondas magnéticas, fibra óptica, radio frecuencia o se realiza una introducción con inyectores de calor con objeto de elevar la temperatura del subsuelo. Los tratamientos térmicos ex situ se llevará el material a unos hornos que llegan a alcanzar temperaturas superiores a los 1000 °C, la temperatura a utilizar dependerá del contaminante que se requiera eliminar, para compuestos volátiles generalmente orgánicos estas temperaturas irán desde 260 °C, en otros casos se llegan a temperaturas superiores a los 1000 °C en los cuales se incineran suelos contaminados con metales pesados” (López y López, 2013).

1.2.2.11 Tratamientos Físico químicos

La finalidad de estos tratamientos es buscar fundamentalmente la transformación de los contaminantes en tóxicos de menor peligrosidad, volviéndolos más estables y reduciendo su movilidad (López y López, 2013). Los tratamientos fisicoquímicos aprovecharán las condiciones del contaminante o del medio contaminado interviniendo en sus propiedades físicas y químicas para destruir, separar o contener los contaminantes.

Estas tecnologías usualmente son muy eficientes en cuanto a costos y pueden realizarse en periodos cortos, en comparación con tecnologías que utilizan microorganismos como la biorremediación (Volke y Velasco Trejo, 2002, p.37).

Tabla 5-1. Cuadro de comparación de técnicas tratamientos

Tipo de tratamiento	Suelos			Costos			Duración			Contaminante										
	Arcillosos	Limosos	Arenoso	Altos	Medios	Bajos	0 – 6	6-12	12 o +	Combustibles	Radioactivos	Inorgánicos	Explosivos	Cianuros	Metales	COSVs	COVs	PCBs	TPH	HAP
Deshalogenación			+	+	+		+	+								+	+	+		+
Solidificación / estabilización (S/E)	+	+	+	+	+		+				+	+			+					
Electrorremediación	+				+	+	+			+		+			+				+	
Extracción de vapores			+		+	+				+			+			+	+	+		+
Oxido-reducción																				
Química		+	+		+	+	+				+	+			+					
Flushing			+			+	+	+			+	+			+	+	+			
Lavado de suelos			+			+	+			+		+	+	+	+	+		+	+	+

Fuente: (López y López, 2013; Ortiz Bernad et al., 2007; Volke, Velasco y De la Rosa, 2005). COVs: compuestos orgánicos volátiles, PCBs Bifenilos policlorados, HAP: hidrocarburos aromáticos policíclico.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

1.2.3 Electrorremediación

La electrorremediación es una técnica de tratamiento de suelos contaminados, que se fundamenta en la generación de un campo eléctrico generado por una corriente directa. Para lograr transmitir una diferencia de potencial, o una corriente directa, se necesita el uso de electrodos, en este caso un ánodo y un cátodo, estos serán insertados o colocados en pozos excavados en el suelo, adicional a esto, se los humecta con soluciones electrolíticas, las cuales ayudarán a mejorar la conductancia generado por el campo eléctrico. La función del electrolito es movilizar el contaminante en dirección hacia los pozos en donde será recuperado. Esta técnica logra fijar una migración

dirigida, donde se evitará que el contaminante se disperse hacia la zona de emplazamiento (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007).

En la electroremediación se produce circulación de agua, iones y partículas cargadas, las especies aniónicas se movilizarán hacia el electrodo positivo (zona anódica) y los cationes hacia el electrodo negativo (zona catódica). Durante el proceso de oxidación del agua, se generarán protones H^+ en el ánodo, los cuales se desplazarán hacia el cátodo generando así una barrera ácida, logrando así favorecer el desprendimiento de los cationes del suelo y forzando a que los contaminantes como sales carbonatos e hidróxidos se diluyan. Simultáneamente los iones OH^- que se producen en el cátodo gracias a que el agua se reduce producirán la precipitación de los metaloides (Pazos et al., 2006; citado en Ortiz Bernad et al. 2007, p. 35).

Los metales Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Cr y As son los más tratados con esta tecnología. La implementación de este tratamiento puede durar entre 1 y 10 días según el experimento y se ha determinado que la polaridad, el tipo de suelo y la duración del tratamiento, influye en la dirección y extensión de la migración y su posterior remoción. (Al-Hamdan y Reddy, 2008).

En este método la corriente utilizada es baja (mA/cm^2 de sección transversal) así mismo se ocupa un mínimo gradiente de potencial (0.9-1.0V/cm de separación entre ánodo y cátodo) en donde los electrodos se insertan en el suelo. Posterior al tratamiento los contaminantes se pueden extraer bajo procesos como el electroplating, adsorción desde el electrodo, lavado de la superficie regando agua o a su vez utilizando columnas de intercambio iónico (Al-Hamdan y Reddy, 2008).

En la figura 8-1 se puede observar el movimiento de las especies iónicas producido por el campo eléctrico. En el ánodo se formará el frente ácido y este migrará hacia el cátodo.

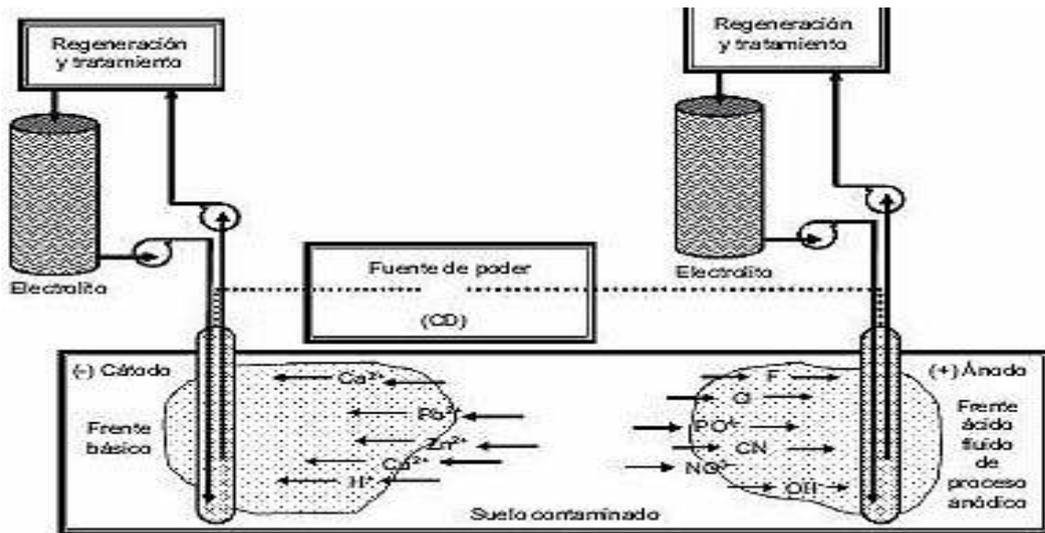


Figura (8-1) Migración de especies iónicas

Fuente: (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007, p.132).

1.2.3.1 Mecanismos de remoción

Existen varios mecanismos de conducción de especies tóxicas en dirección a los electrodos y estos son de índole físico, electrocinético o electroquímico. Estos mecanismos pueden ser: electroósmosis, electromigración (de mayor influencia en el traslado del tóxico) electroforesis y el calentamiento electroquímico (López y López, 2013, p.19).

1.2.3.2 Electroósmosis en el tratamiento de suelos

Los procesos electroosmóticos en los tratamientos de suelo, se fundamentan en el almacenamiento de un campo eléctrico sobre la superficie sólida, el cual se encuentra en pleno contacto con la solución electrolítica, los contra iones de este líquido sufren una deposición que se ubica al contorno de la superficie del sólido formando una película de mínimo espesor (López y López, 2013).

La carga del fluido electrolítico será neutra cuando este se encuentre más allá de la minúscula capa la cual se encuentra en contacto con la capa de Debye la que será repelida por cargas iguales y atraída por cargas diferentes, cuando tenga una carga eléctrica neta, se producirá un campo eléctrico en los electrodos de la celda provocando que una parte del fluido se desplace,

dirigiéndose al electrodo de signo opuesto. Este desplazamiento es independiente del producido por posibles gradientes de presiones (López y López 2013, p.21).

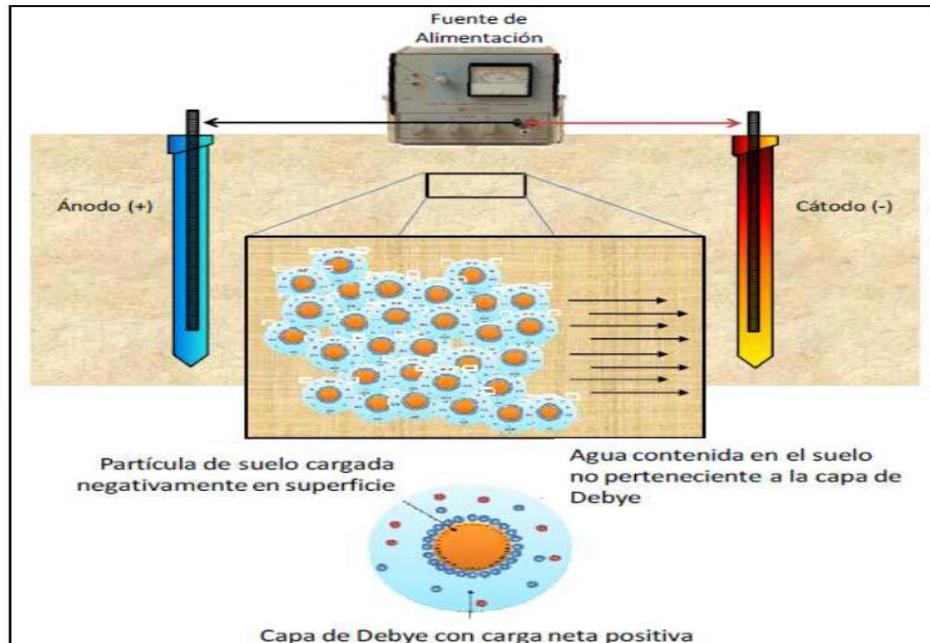


Figura (9-1) Electroósmosis en suelos

Fuente: (López y López, 2013, p.21).

Los variables que se cuantifican en el proceso de electroósmosis son: el gradiente eléctrico aplicado (Ez), el potencial z del suelo (ζ), la viscosidad del líquido (μ) y la constante dieléctrica del medio (ϵ). La Ecuación 1.1, muestra la relación entre estas variables y el flujo electroosmótico generado (μEO) (Virkyute y col., 2002; citados en López y López 2013).

1.1

$$\mu_{EO} = \frac{\epsilon}{\mu} * \zeta * Ez$$

La magnitud del flujo electroosmótico se reduce con el incremento en la concentración iónica en el electrolito, lo que se traduce que a mayor conductividad menor caudal de flujo electroosmótico. Esto se debe a que existe una reducción en el grosor de la doble capa eléctrica y a su vez en la cantidad de fluido movilizado por electroósmosis. El flujo no se ve afectado por el tamaño del poro, en suelos con un pequeño tamaño de poro es superior la cantidad de líquido que está en contacto con el sólido lo que conlleva a que sea superior el volumen de líquido que se encuentra en la doble capa eléctrica.

Este fenómeno resulta ser muy importante, ya que el flujo hidráulico está desfavorecido por tamaños de poro pequeños, y excusa que el flujo electroosmótico pueda ser producido en suelos

que tiene un tamaño de poro reducido, lo que no permite la producción de caudales significativos de flujo hidráulico (Yeung y col. 1997; citados en López y López 2013, p.22).

“Las partículas minerales que se encuentran formando parte del suelo tienen carga negativa, esto se produce al liberar iones, o del intercambio de átomos de aluminio o silicio contenidos en la estructura de los minerales por cationes monovalentes. Esto nos muestra que las partes del agua existentes en las capas de Debye se encuentran cargadas positivamente. Razón por la cual, el sentido normal del flujo electrosmótico en una técnica de electroremediación es del ánodo al cátodo. En el polo negativo puede existir una compensación parcial si el suelo está contaminado con metales en forma catiónica, y si el suelo tiene excelentes propiedades adsorbentes hacia esos tóxicos. En este plano, una variable con mucha importancia en la magnitud del flujo electrosmótico es el pH: *pHs* altamente ácidos pueden producir que la densidad de cargas negativa se reduzca y que como producto la magnitud del flujo electrosmótico se reduzca. Por otro lado, la densidad de cargas del suelo puede hacerse más negativa si se quimi sorben aniones, lo que implicará un aumento del flujo electrosmótico” (Yeung y col. 1997; citados en López y López 2013, p.22).

1.2.3.3 Electromigración en el tratamiento de suelos

“En el tratamiento de suelo con contaminantes la electromigración engloba al desplazamiento de iones presentes en el agua (bien por qué se hayan adicionado externamente o bien por que correspondan con sustancias liberadas del suelo al agua) y los que se forman en las reacciones electrónicas de reducción del agua (OH^-) y oxidación (H^+), y por acción del campo eléctrico (Figura 10-1). Este desplazamiento es libre del flujo del flujo hidráulico o electrosmótico, por tanto, se debe considerar todas las contribuciones para definir la magnitud del flujo de los iones” (Pomés y col. 2002; citados en López y López 2013).

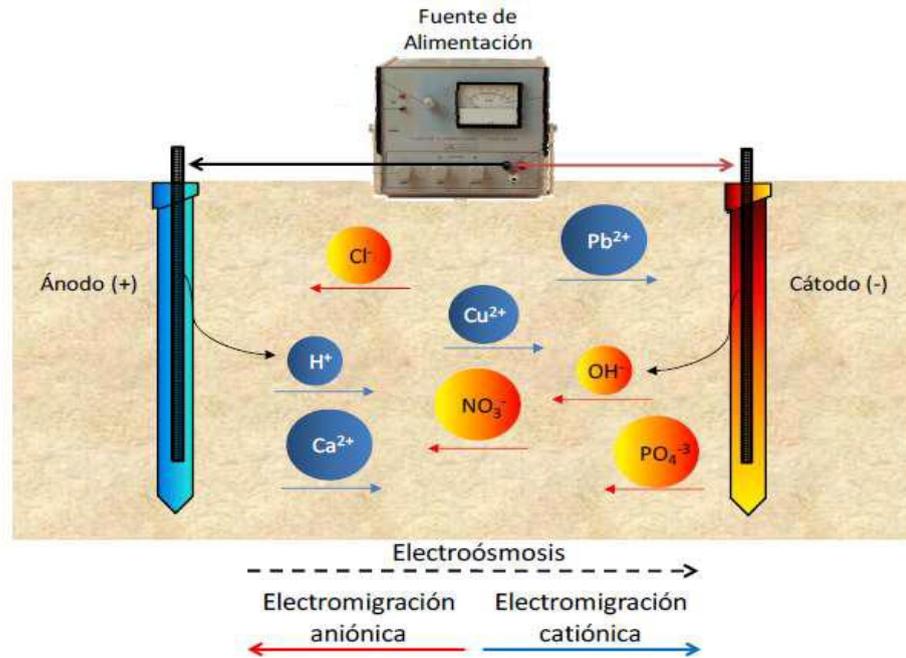


Figura (10-1): Fundamentos del proceso de electromigración en suelos.

Fuente: (López y López, 2013, p.23)

“La velocidad de electromigración de un ión (μm) en el seno del campo eléctrico producido en el suelo en un tratamiento depende de la carga del ión (z), de la temperatura (T) y del gradiente eléctrico aplicado (Ez), y se establece en la Ecuación 2.1, donde D es el coeficiente de difusión efectivo del ión, F es la constante de Faraday y R la constante universal de los gases” (López y López, 2013).

2.1

$$\mu_m = \frac{z * F}{R * T} * D * Ez$$

1.2.3.4 Electroforesis en el tratamiento de suelos

“La electroforesis engloba el transporte de coloides, micelas cargados (o de partículas sólidas de mayor tamaño) por acción del campo eléctrico generado en el suelo. El sentido del movimiento dependerá de la carga superficial de estas especies y obviamente se movilizarán hacia el electrodo de carga opuesta” (López y López, 2013).

“En relación al flujo electroforético, es importante destacar que en un suelo las partículas se comportan de forma distinta en función de su tamaño: partículas de tamaño similar o mayor al

tamaño de poro, que se encuentran inmóviles en el interior del suelo sin posibilidad de transportarse a través de él, y aquellas que tienen un tamaño inferior y pueden moverse en el interior del suelo, desplazando consigo a los contaminantes que contengan adsorbidos (en el caso de ser componentes minerales del propio suelo)” (López y López, 2013).

1.2.3.5 Electrolisis en el tratamiento de suelos.

Un proceso electrolítico es una transformación de energía eléctrica en energía química, en el cual se ocupa una corriente eléctrica para producir una reacción química concreta. Estas transformaciones son directamente proporcionales a la intensidad de corriente que se moviliza entre ánodos y cátodos en una celda electroquímica, en donde se puede evaluar la velocidad de oxidación en el ánodo o de reducción en el cátodo, por medio de la Ecuación 3.1.

3.1

$$r = \frac{I}{n * F}$$

Donde:

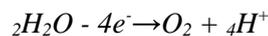
I = intensidad de corriente que se moviliza entre el ánodo y el cátodo,

n = número de electrones intercambiados en la reacción electródica, y

F = constante de Faraday (96500 c/mol).

Cuando se oxida el agua se forma oxígeno y esta es la principal reacción que tiene lugar en las superficies anódicas (Ecuación 4.1).

4.1

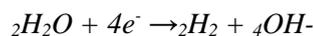


“Desde el punto de vista del tratamiento del suelo (Popov y col., 1999), como principal consecuencia de esta reacción es la creación de un “frente ácido”, debido a procesos de convección (arrastre por parte del flujo electroosmótico o hidráulico), difusión y fundamentalmente a los procesos de electromigración se irá movilizando hacia el cátodo (Figura 10-1). Es de gran importancia enfatizar que, el frente ácido puede ser utilizado para liberar especies del suelo y comúnmente, el suelo posee más afinidad por protones que por metales pesados permitiendo su tratamiento (Lageman

y col. 2005). Obviamente la concentración de protones será mayor en las proximidades de las superficies anódicas e irá disminuyendo conforme nos alejamos de las mismas” (López y López, 2013, p.25).

Cuando se da un proceso de reducción del agua se genera hidrógeno e iones hidroxilo en el cátodo (Ecuación 5.1). El hidrógeno producido es complicado de valorizar, ya que es pequeña la cantidad generada y es muy dificultoso recolectarlo.

5.1



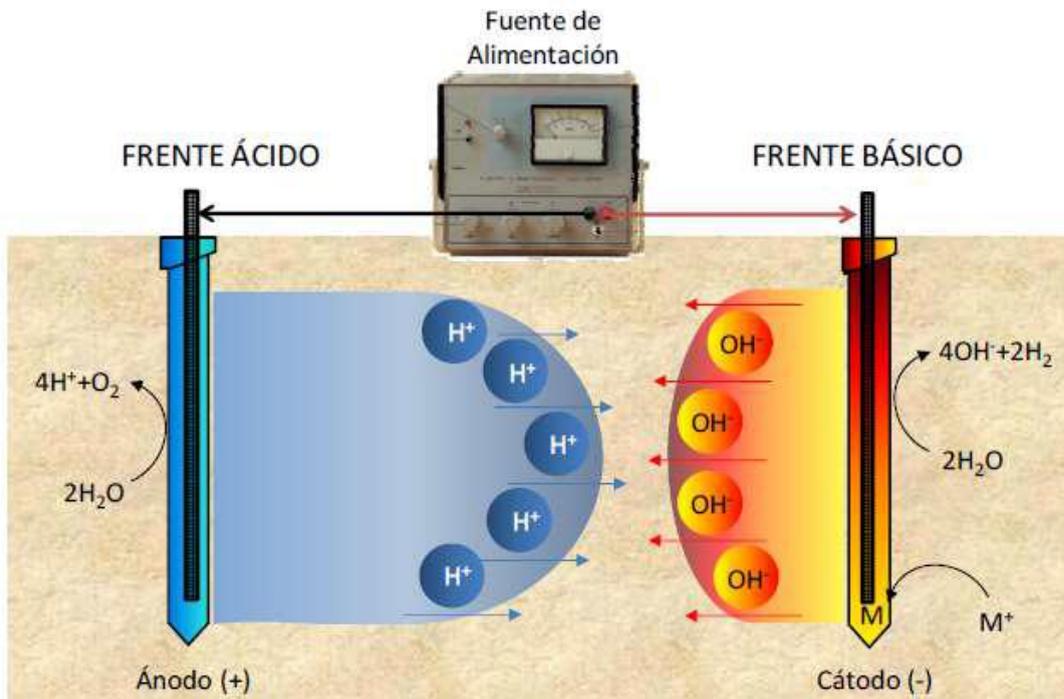
“Al igual que en el caso de la reacción anódica, la principal consecuencia de la reducción del agua es la formación de un frente básico (Popov y col., 1999), en el que los iones hidroxilo se mueven por convección (arrastrados por flujo electroosmótico), por difusión y por migración, principalmente hacia el ánodo (Figura 10-1). El frente básico tiene un efecto contrario al ácido y provoca la fijación de especies contaminantes en el suelo por precipitación o por intercambio iónico (Matson y col., 2002a; 2002b). Por este motivo, cuando no interesa favorecer estos procesos hay que añadir al suelo reactivos ácidos, con la precaución de que la naturaleza del reactivo y su concentración no perjudiquen los resultados del tratamiento.” (López y López 2013, p. 26).

En el cátodo suelen suceder fenómenos como la electrodeposición de metales sobre la superficie catódica (Figura 10-1). Así, cuando los metales tóxicos no se fijan en el frente básico (es decir, cuando se añaden reactivos ácidos que eviten su precipitación o su fijación por intercambio con los componentes del suelo), estos pueden ser fijados sobre la superficie catódica (Ecuación 6.1).

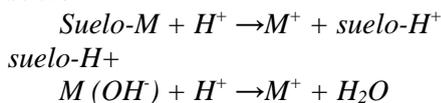
6.1



Esta reacción nos permite recuperar los iones metálicos tóxicos que están presentes en el suelo en su forma más valiosa, es decir como elementos metálicos (López y López, 2013).



Lib liberación de especies del suelo



Fijación de especies en el

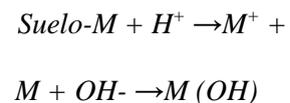


Figura (11-1): Fundamentos del proceso de electrolisis en la remediación de suelos.

Fuente: (López y López, 2013, p.26)

1.2.3.6 Calentamiento electroquímico en el tratamiento de suelos.

Según López y López 2013, pp. 27-29 aclara que “cuando se aplica a través del suelo una diferencia de potencial, se produce un paso de corriente eléctrica entre los electrodos que actúan como ánodos y cátodos. El transporte de corriente es proporcional a las reacciones electroquímicas que suceden en la superficie de los electrodos (reducción/oxidación del agua y deposición de metales, fundamentalmente). Sin embargo, no toda la potencia eléctrica suministrada al sistema da origen al desarrollo de estas reacciones electroquímicas, siendo una notable fracción disipada en forma de calor. Es muy importante tomar en cuenta que el potencial que se le aplica a una celda electroquímica cualquiera, es la sumatoria de diferentes aportaciones”, entre ellas:

Potencial y sobre potencial de semicelda anódico, es fundamental para que se produzca la reacción electródica y también es necesario para que la velocidad del proceso sea la mejor.

Potencial y sobre potencial de semicelda catódico, cumplen con lo mismo establecido en la celda anódica, y se aplica para el desarrollo del proceso catódico. Dentro de la celda se producen simultáneamente los procesos anódicos y catódicos.

Potencial necesario para vencer resistencias eléctricas e iónicas. Cuando se moviliza la corriente a través de un material conductor, este material se calienta lo que se conoce como efecto Joule-Thompson. El calentamiento del material conductor va de la mano con la resistencia de la estructura del suelo, y principalmente a la magnitud de corriente que circula hacia el interior del suelo, esto se basa en la Ley de Ohm. Existen resistencias al trabajar con electrodos en una celda de electroremediación. Por un lado, encontraremos las resistencias asociadas a los materiales conductores, suministradores de corriente y la naturaleza del electrodo. A su vez también tenemos la resistencia iónica del suelo, la cual depende de su hidratación y si se encuentran especies conductoras en el agua contenida (López y López, 2013, p.27).

$$W = I_{celda} * V_{suelo} = I^2_{celda} R_{suelo} \quad 7.1$$

El calor producido en la celda logra un aumento de la temperatura que se puede calcular (Ecuación 8.1) a partir de un balance de energía básico.

$$I^2_{celda} R_{suelo} = m_{suelo} * C * \Delta T \quad 8.1$$

La mayor acumulación de calor se da en las cercanías de los electrodos, liberando grandes cantidades de calor en las proximidades del sistema. Este incremento de temperatura tiene efectos importantes sobre los tóxicos de naturaleza orgánica, cuando la temperatura incrementa produce una disminución en la viscosidad de los fluidos que contienen hidrocarburos dándonos resultado que se produzca un incremento del flujo de fluidos (Page y Page, 2002). Por otro lado, cuando las temperaturas están elevadas estas ayudan a la volatilización de contaminantes de bajo peso molecular. Otro importante efecto de la temperatura es que actúa directamente en el desarrollo de los procesos biológicos: a mayor temperatura favorecerá el crecimiento de microorganismos termófilos, que se caracterizan por la alta eficiencia en la reducción de especies tóxicas contenidos en el suelo (López y López, 2013, p.29).

1.2.3.7 Electrocínética de suelos en el proceso de remediación.

Existen algunas variables que determinan si es un proceso de remediación electrocinética es eficaz o no (Acar y Alshwabkeh, 1993; Alshwabkeh y col. 1999; Chang y Liao, 2006): material utilizado, disposición y número de electrodos ocupados, la inyección de fluidos como electrolitos para aumentar el

rendimiento de eliminación de contaminantes, temperatura del suelo y el pH del medio (López y López, 2013).

1.2.3.8 Electroodos: Material de construcción.

En una técnica de electrorremediación cinética, los electrodos y todos los aspectos relacionados con ellos son de muchísima importancia, desde el tipo de material de construcción del electrodo empleado, hasta la geometría y como está dispuesto en el suelo. “A nivel de investigación, se suelen utilizar electrodos de metales nobles (platino, plata y oro) y de grafito. Estos materiales son inertes y garantizan que, por su disolución, no se generen en el medio de reacción iones que puedan influir en los resultados obtenidos. A nivel de aplicación real, el uso de electrodos basados en metales nobles es inviable y se utilizan otros tipos de materiales de coste inferior como el acero, materiales poliméricos o el titanio, además del grafito (Virkyute y col. 2002). El titanio solo se debe emplear como cátodo, ya que en su utilización como ánodo se pasiva” (Badawy y Ismail, 1995; citado en López y López 2013, p. 30). Este acontecimiento pone un límite en su empleo, ya que no permite que se revierta el sentido del flujo eléctrico, y así aprovechar las ciertas ventajas que vienen de este procedimiento. Siguiendo con los materiales de los electrodos, el acero es un material que hay que tener en cuenta que tiende a disolverse en el suelo, produciéndose una liberación de iones de Fe y originando una reducción importantísima del frente ácido, ya que la oxidación del agua compite con la electrodisolución de hierro (López y López, 2013, p.30).

“Respecto a la geometría de los electrodos, suelen utilizarse en forma de planchas o de cilindros. Tanto en un caso como en otro, los electrodos pueden ser macizos o huecos Figura 9-1 (a). Los electrodos huecos permiten inyectar o extraer un fluido, generando la circulación a través del sistema en tratamiento de un fluido de lavado. Independientemente de su geometría, los electrodos pueden ubicarse directamente en el suelo a tratar o posicionarse en el interior de pozos de electrolito excavados en dicho suelo Figura 12-1.” (López y López, 2013, p.31).

“En el primer caso, el flujo electroosmótico está favorecido, sin embargo, la resistencia derivada del contacto del electrodo con el suelo puede ser muy elevada, por lo que hay que tener en cuenta que el suelo tenga un contenido mínimo de agua para garantizar una óptima conductividad iónica que permita el desarrollo de los procesos electrocinéticos. En el segundo caso, los electrodos están en contacto con un electrolito líquido contenido en pozos que garanticen la conductividad iónica y, por tanto, permiten el desarrollo de los procesos electrocinéticos. Este segundo caso ofrece ventajas importantes, en tanto que los pozos actúan como elementos en los que se concentran los contaminantes, posibilitando el tratamiento in situ o su extracción y tratamiento ex situ” (López y López, 2013, p.31). La disposición de los electrodos en el suelo a tratar es un tema muy importante.

Tenemos una serie de disposiciones, pero todas se basan en dos: Electrodo/Hileras de electrodos frente a frente y sistema de ánodos rodeando a cátodo (o viceversa) (Figura 12-1.).

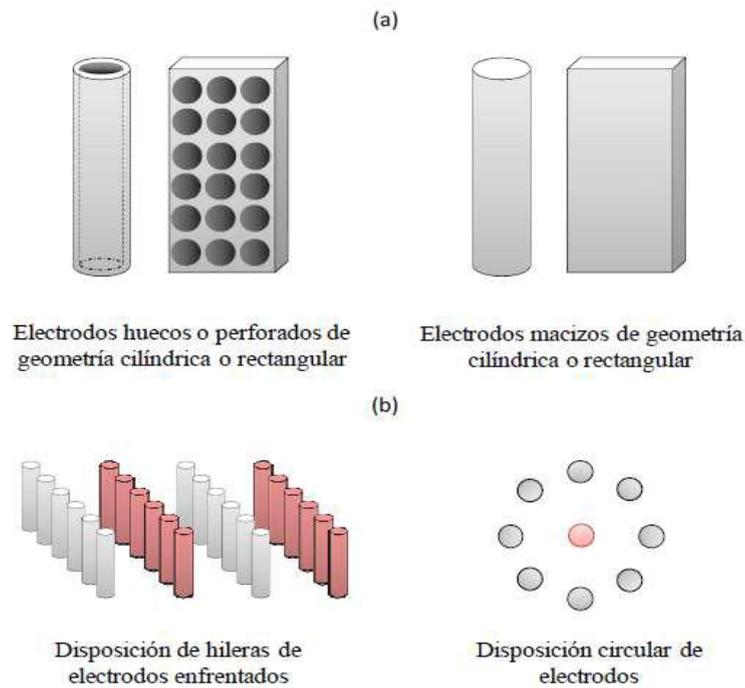


Figura (12-1): Tipos, posición y disposición de electrodos.

Fuente: (López y López, 2013, p.31), (a) Tipos y geometría de electrodos. (b) disposición de electrodos en procesos de remediación electrocinética de suelos.

La disposición en hileras enfrentadas, se la utiliza cuando se emplean varios tratamientos o tecnologías in situ y su objetivo es hacer recircular el agua en sentido anverso durante repetidas ocasiones. La disposición circular presenta mejoras al momento de aprovechar el flujo electrosmótico en el lavado del suelo para después pensar en un posterior tratamiento de los efluentes producidos. Los potenciales utilizados entre los ánodos y cátodos se encuentran en un intervalo entre $0,1-2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (López y López, 2013, p.32).

1.2.3.9 Soluciones electrocinéticas utilizadas en la remediación electrocinética.

“En un tratamiento de remediación electrocinética se generan fenómenos secundarios no deseados que disminuyen la eficacia del proceso. Un ejemplo de estos procesos paralelos es la formación de depósitos de carbonato en la superficie catódica que reducen la conductividad eléctrica del sistema y con ello el rendimiento del proceso de remediación. Estas capas se forman por la interacción de los iones hidroxilos generados en el proceso de reducción del agua con los aniones bicarbonato existentes en el agua” (López y López, 2013, p.32).

“En la superficie anódica, mediante la reacción de oxidación del agua, se generan protones que conforman un frente ácido. Aunque este frente tenga menos problemas que el frente básico, también se han observado fenómenos de liberación de sílice, alúmina o metales pesados asociados con la exposición de un medio fuertemente ácido con la superficie del suelo. Para evitar este problema, se aplica el uso de disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como fluido de mejora” (López y López, 2013, p.32).

Tabla 6-1: Fluidos de mejora aplicados a problemas generados en electrorremediación.

Causa	Consecuencia	Fluido de mejora
Generación de OH^- en el cátodo en el proceso de reducción del agua	Formación de capas de carbonatos en la superficie catódica	Ácido acético o clorhídrico diluido
Frente básico	Precipitación o fijación de metales en el suelo	Ácido acético o clorhídrico diluido
Frente ácido	Liberación de sílice, alúmina o metales	Hidróxido de calcio
Contaminantes apolares insolubles en agua	Refractarios al tratamiento electrocinético	Surfactantes, biosurfactantes y cosolventes
Baja humedad del suelo	Limitación de los procesos de electromigración y electroósmosis	Agua

Fuente: (López y López, 2013, p.34).

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

1.2.3.10 Ventajas y limitaciones.

La utilización de estas técnicas electrocinéticas es muy recomendable, presentan una alta efectividad en suelos arcillosos debido a la carga superficial negativa, esta puede verse afectada por cambios en el pH del fluido, logrando que se modifiquen también las propiedades de adsorción de contaminantes; algo que ayuda a mejorar el desempeño de esta técnica es la utilización de electrolitos con pH específico. Disminuye la eficacia en suelos con humedad menor al 10%; caso contrario la máxima eficiencia se tiene con valores de humedad de 14 a 18 %. Cuando están inmersos en el proceso objetos metálicos o aislantes puede influenciar drásticamente en el campo eléctrico y en la conductividad del suelo, produciendo que se afecte el proceso. Asimismo, se recomienda utilizar electrodos de naturaleza inerte (carbón, grafito o platino) para poder evitar que se introduzcan residuos reactivos en el suelo que estamos tratando; al utilizar electrodos metálicos estos se pueden disolver por efecto de la electrólisis (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, p.88).

1.2.3.11 Tiempo y costos en el tratamiento.

El tratamiento electrocinético puede durar de unas cuantas semanas hasta 6 u 8 meses, esto dependerá mucho de la extensión y profundidad del sitio a tratar. El costo del tratamiento variará según la extensión del terreno, material de construcción de los electrodos, conductividad del suelo, el objeto del tratamiento, y el costo que conlleva el consumo de la energía (gastos energéticos que llegan a 500 KW h/m³, dependiendo la distancia que existe entre electrodos [1-1.5 m]). Se han realizado aproximaciones de costos en los Estados Unidos, los cuales nos dan cifras, el tratamiento mejorado de metales (extracción y estabilización) pueden llegar a 50 USD/m³ (US EPA 1998; citado en Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.89).

1.2.3.12 Usos del suelo postratamiento.

El suelo pierde ligeramente su fertilidad cuando ha sido tratado con un proceso de electroremediación, ya que se extraen iones como NO₃⁻, (SO₄)₂⁺, (PO₄)₂⁺, NH₄⁺, por lo que después del tratamiento, este suelo tratado tiene que pasar por procesos de fertilización previo a ser utilizado como área para cultivo; otro cambio presentan las arcillas que pueden cambiar la carga por el cambio que sufre el pH que se da por la hidrólisis del agua, por lo que se recomienda evaluar la integridad estructural (US EPA 2001; citado en Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.89).

CAPITULO II

2. METODOLOGIA.

2.1 Caracterización de la muestra de relave minero.

2.1.1 Muestreo.

El lugar de nuestro muestreo fue en el sector de la parroquia La López en la planta de beneficio “La López-Orenas S.A”, del cantón Camilo Ponce Enríquez, perteneciente a la provincia del Azuay. Con coordenadas: N=9658070; E=642510.



Figura (13-2): Zona de muestreo Planta de Beneficio “La Lopez”

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Se realizó un muestreo aleatorio simple con el fin de obtener muestras compuestas de las piscinas de relaves de la Planta de Beneficio “La López”, parroquia La López, cantón Ponce Enríquez de

la provincia del Azuay, la longitud muestreada fue de aproximadamente 1250m, obteniendo un total de 20 submuestras con un peso aproximado de 2.5 kg cada una, se tomó a una profundidad de 0-40 cm escarbando con la ayuda de una pala, se tomó este lugar gracias a la apertura que nos dio la empresa ORENAS S.A para poder hacer el muestreo ,se quiso realizar el muestreo en una zona minera ilegal de la parroquia La López pero por fuentes cercanas de comuneros nos indicaron la alta peligrosidad que representa adentrarse en una zona de estas ,por los mismos comuneros conocimos que empresas legalmente constituidas no tratan muy bien los residuos generados por la minería ,lo cual se percibía a simple vista en los alrededores de las plantas de beneficio de la comunidad La López .

2.1.2 Ubicación del área de muestreo.

El área de influencia se encuentra en las coordenadas 641299.76 m E; 9656711.26 m S; 17M

Altitud: 43 m.s.n.m

Longitud: -79.728052°

Latitud: -3.103532°

Georreferencia: La Planta de Beneficio “La López” se encuentra a 1179 m del Cantón Ponce Enríquez, provincia del Azuay.

2.1.3 Preparación de la muestra.

Después de obtener las 20 submuestras, se procedió a realizar un método de cuarteo para obtener una muestra compuesta homogénea, se las introdujo en fundas ziploc y después se las almacenó en un termo a baja temperatura para evitar la volatilización de especies químicas, luego se trasladó para realizar los análisis pertinentes en los laboratorios de la Facultad de Ciencias y se envió una muestra de 500 gramos al Centro de servicios técnicos y transferencia de tecnología ambiental para realizar un análisis de la concentración inicial de Pb y Hg .

2.1.4 Caracterización física, fisicoquímica y mineralógica de la muestra de relave minero.

Para la caracterización de las propiedades física y físico-químicos del suelo se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

2.1.4.1 Determinación del tamaño de partícula.

Se utilizó 500 g de material para el análisis granulométrico. El tamizado se realizó en seco en un agitador de tamices (Ro-Tal), se utilizaron 11 tamices ASTM (Mallas nro. 6, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 120, 140, 170 y 200). La tamización se realizó durante 5 minutos. Después se realizó un pesaje del material que quedó retenido en cada tamiz, se registraron los pesos y se graficó la curva granulométrica.

2.1.4.2 Determinación de (pH), y la conductividad eléctrica (CE).

La determinación del pH y CE, se realizó en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias ESPOCH, con el siguiente procedimiento.

- Se pesó 15 g de relave seco, se tamizó y se homogenizó y se vertió en un vaso de precipitación de 100 mL, junto con 25 mL de agua destilada.
- Se agitó durante 30 min.
- La muestra se dejó en reposo para favorecer la decantación durante 1h.
- Se procedió a determinar la acidez y la conductividad eléctrica de la muestra.

2.1.4.3 Caracterización mineralógica y elemental de la muestra de relave minero contaminada con metales pesados.

Para estos análisis se envió una muestra de 500 g del material al Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

La determinación de los compuestos con cristalización definida presentes en la muestra se realizó empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación.

El análisis químico de las muestras se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos X S8 Tiger, con el programa Spectra Plus.

2.1.4.4 Otros parámetros.

Se envió una muestra de 500g del material al laboratorio de suelos, foliares y aguas de AGROCALIDAD para la determinación de parámetros como: porosidad, color, humedad, textura, capacidad de intercambio catiónico, densidad real y densidad aparente.

Tabla 7-2: Métodos utilizados en los ensayos

Parámetro	Método de ensayo
Color	Munsell soil color charts
Humedad	Gravimétrico PEE/SFA/24
Textura	Calculo PEE/SFA/20
Porosidad	Calculo PEE/SFA/25
Densidad real	Picnómetro PEE/SFA/25
Densidad aparente	Gravimétrico PEE/SFA/23
CIC	Calculo PEE/SFA/14

Fuente: Agro calidad.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

2.2 Proceso Experimental.

2.2.1 Diseño e implementación del sistema experimental.

El equipo de electroremediación utilizado en este experimento es un rediseño, ya que esta investigación se basa en la realizada por (Alcívar, 2018) donde determino tiempos y distancias optimas entre electrodos y (Carrera, 2018) determino el voltaje óptimo para el experimento, utilizando esos dos antecedentes ,se determinó trabajar en el sistema de electroremediación a escala laboratorio a una distancia de 15 cm entre los electrodos anódico y catódico, en un tiempo superior a las 24 horas y con un voltaje de 45V.

1. Para el material de la cubeta se utilizó un vidrio templado de 10 mm de espesor, presentado las siguientes dimensiones: 25 cm de largo, 10 cm de ancho y 13 cm de alto; los pozos son de 2,5 cm cada uno y los electrodos se encuentran separados por 15 cm.
2. El espacio correspondiente para la colocación del material puede albergar 1200cm³ de muestra.
3. En este experimento se utilizó dos tipos de electrodos, unos compuestos de grafito y los otros de acero cromado, el grafito es un material neutro que tiene un alto poder conductor de la electricidad, pero no es muy accesible económicamente, estos contaron con dimensiones de 10x8x1,5 cm alto, ancho y espesor respectivamente. Los electrodos de acero cromado son un material duro, maleable, magnético, buen conductor de calor y electricidad, por la adición de cromo que presenta este material lo hace resistente a la corrosión. Este material con respecto al grafito es 100 veces más barato y más fácil de conseguir. Sus dimensiones fueron 10x8x0.2cm alto, ancho y espesor respectivamente.
4. Se contó con dos fuentes de energía trifásicas, una de 45V-1A y 45V-2A.
5. Dos conductores eléctricos dotados con mordazas conductoras, una para cada polo.
6. Se utilizó una porta fusible de 1A y 2A.

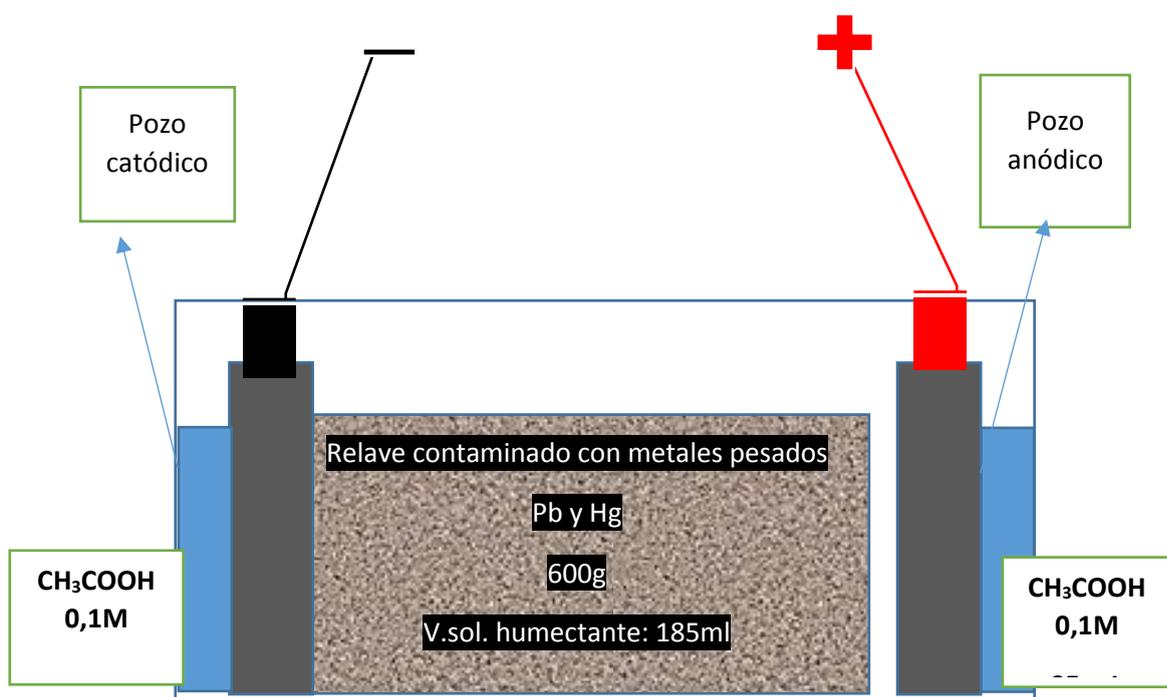


Figura (14-2) Celda de electroremediación para tratar relaves contaminados con metales pesados.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

2.2.2 Preparación de los electrolitos.

En este experimento se ocupó ácido acético glacial y ácido acético comercial (vinagre blanco). La solución de acético (CH_3COOH 0,1 M) se la prepara de la siguiente manera. Ver ANEXO EDE-4

Se midió 5,7mL de ácido acético glacial con concentración 99,75%, y se aforo a 1000 mL en agua destilada.

2.2.3 Preparación del agente humectante.

La solución que se utilizó para humectar fue sulfato de hierro 0,1 M (FeSO_4), ver ANEXO. EDE-5

La muestra de suelo a tratar se la satura con 185 mL del agente humectante (FeSO_4 0,1M), se pesa 28,07 g de FeSO_4 , y se diluye a 1L, se debe agitar hasta que el sólido se haya disuelto.

2.2.4 Condiciones iniciales de operación.

1. Las muestras iniciales para el proceso de electroremediación, se tomaron en el cantón Ponce Enríquez, Azuay, comunidad La López, en la planta de beneficio “La López Orenas S.A”, se realizó una selección utilizando el método de cuarteo en diversas porciones.
2. Utilizando la técnica de electroremediación como tratamiento para este estudio, se procedió a realizar varios experimentos, en los cuales se jugó con variables como amperaje/material del electrodo, utilizando soluciones electrolíticas como ácido acético (CH_3COOH 0,1 M), vinagre blanco y una solución humectante siendo Sulfato ferroso (FeSO_4 0,1 M).
3. Cada tratamiento tomo 24 horas, cambiando las soluciones electrolíticas cada 5h.
4. En este experimento se trabajó con diferentes intensidades de corriente (amperaje) 1 A y 2 A, con un voltaje constante de 45 V, a esto se suma que se realizó una modificación en el material de electrodos y en el tipo de solución electrolítica, donde se utilizó grafito con ácido acético glacial y acero cromado con vinagre blanco. Con los dos materiales y soluciones se realizó el experimento por separado.

5. En el pozo catódico se utilizó 95 mL de ácido acético glacial al igual que en el pozo anódico. Las mismas cantidades se usaron con el vinagre blanco.

6. La muestra de 600g se saturó con 185 mL de sulfato ferroso (FeSO_4 0,1 M), se procedió a mezclarla con movimiento circulares hasta que la muestra quede homogénea. Luego se dejó reposar durante 5 horas antes de comenzar con el experimento.

7. Durante cada tratamiento se hizo mediciones de los cambios de pH en ambos pozos con el pH metro WTW pH 3110 en intervalos de 2 horas. A su vez también se realizó mediciones de pH de la muestra antes y después del tratamiento.

2.2.5 Diagrama experimental de la operación.

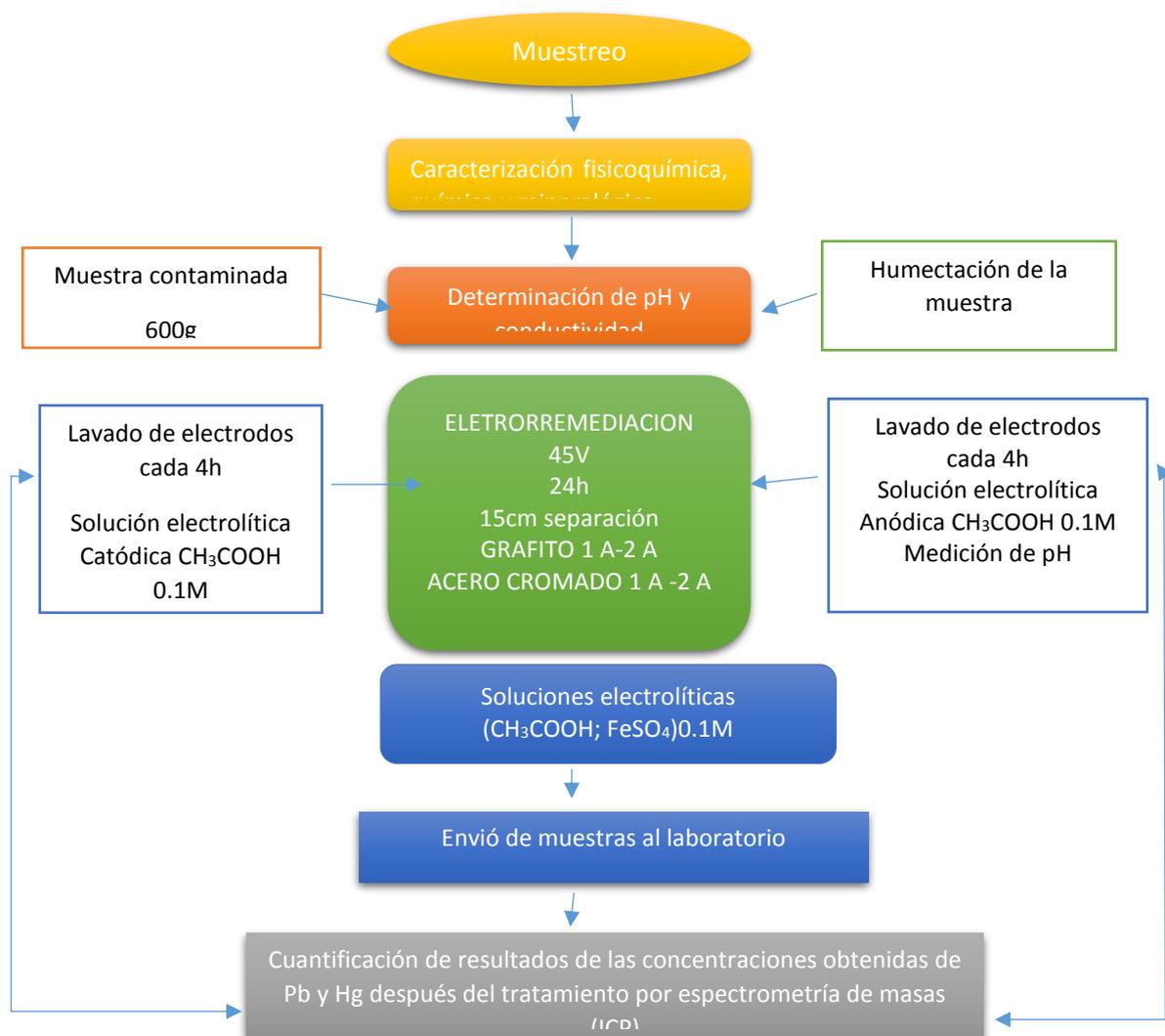


Figura (15-2): Diagrama del proceso experimental

Realizado: Andrés Ramos, 2019

2.2.6 Método Estadístico.

En la tabla 8-2 se detallan las variables y los tratamientos a realizarse en este experimento.

Tabla 8-2: Variables a aplicar.

Problema		¿Existen diferencias en las concentraciones por efecto de la intensidad de corriente y el material del electrodo utilizado?
Variables	Independiente	Amperaje-Material del Electrodo: (1 A Grafito ,2 A Grafito, 1 A Acero cromado,2 A Acero cromado)
	Dependiente	PLOMO [mg/Kg suelo]
	Dependiente	MERCURIO [mg/Kg suelo]
Hipó tesis	Ho	Las concentraciones no cambian por efecto del cambio de la intensidad de corriente y del material del electrodo $p > 0,05$.
	H1	Existen diferencias en la concentración del contaminante, por efecto del cambio de la intensidad de corriente y del material del electrodo $p \leq 0,05$.
Numero de tratamientos		Cuatro ($t1, t2, t3, t4$)
Numero de repeticiones		Triplicado ($4 \times 3 = 12 \text{ rep}$)

Realizado por: Andrés Ramos ,2019

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización física, química y mineralógica de la muestra de relave minero.

3.1.1 Caracterización física de la muestra de relave minero.

En la tabla 9-3, se muestra los resultados de los principales parámetros físicos analizados.

Tabla 9-3: Parámetros físicos analizados.

Parámetro analizado	Referencia	Resultado	Unidad
Diámetro de partícula (d ₅₀)	Tamizado/ASTM	110	µm
Densidad aparente	Gravimétrico/PEE/SFA/23	1,87	g/cm ³
Densidad real	Picnómetro/PEE/SFA/25	2,76	g/cm ³
Porosidad	Calculo / PEE/SFA/25	32.33	%
Porcentaje de humedad	Gravimétrico/PEE/SFA/24	19.81	%
Color	Munsell Soil color charts	Plomo Verdoso	~
Textura	Calculo/PEE/SFA/20	Franco Arenoso	~

Fuente: Laboratorios AGROCALIDAD, ESPOCH.

Realizador por: Andrés Ramos ,2019

El diámetro de partícula nos dio un resultado de 110 µm; esto se debe a que el material sin tratar se lo sometió a procesos previos para reducir su tamaño en la misma línea de proceso antes de ser dispuesta como relave. Una granulometría fina quiere decir que la muestra consta de un área superficial elevada, la cual favorece la adsorción de contaminantes por la gran cantidad de sitios activos que la muestra presenta; es por eso que cuando se realiza el tratamiento de suelos finos como arcillas y limos, resulta más complicado que tratar arenas y gravas por sus características de granulometría gruesa.

Otro punto a considerar es que el pH y la salinidad del material a tratar, permite el aumento de las áreas efectivas de adsorción de metales tóxicos y otras especies químicas, a su vez estos ayudan a ejercer una gran interacción entre el suelo y los componentes que lo rodean, pues se da una

competencia con los metales por unirse a los sitios de intercambio activos, por lo cual los metales tóxicos se disponen al ambiente (Reyes, 2010, p. 184).

La densidad aparente nos dio un resultado de 1,87 mg/L mientras que la densidad real fue de 2.76 mg/L. Este valor de densidad real se debe al alto contenido de especies metálicas presentes en la muestra que oscilan entre 2,61 y 5,10 g/mL (Valdivieso y Reyes, 2005, p. 14).

Con estos dos parámetros se pudo determinar el porcentaje de porosidad de la muestra el cual nos dio un valor de 32.33%. Esta propiedad tiene una gran importancia en la técnica de remediación electrocinética y lavado de suelos, ya que cuando un material presenta una porosidad alta, este permite que se produzca un roce más íntimo entre los agentes humectantes y la superficie de las partículas de relave (De la Rosa et al., 2007, p. 134).

El porcentaje de humedad de la muestra fue de 19.81%. El contenido de humedad determina la relación existente entre las especies iónicas adsorbidas y las que se encuentran disueltas (Rodríguez y Vázquez, 2003, p. 75).

3.1.2 Caracterización físico-química de la muestra de relave minero.

En la tabla 10-3, se detalla los parámetros físicos químicos analizados.

Tabla 10-3: Parámetros físicos químicos analizados

Parámetro analizado	Referencia	Resultado	Unidad
Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)	PEE/SFA/14	6.67	cmol/kg
pH	EPA 9045D	7.92	~
Conductividad eléctrica (C.E.)	EPA 9050A	58.1	μS/cm

Fuente: ESPOCH, AGROCALIDAD

Realizado por: Andrés Ramos; 2019

En el análisis de la muestra, la capacidad de intercambio catiónico fue de 6.67 cmol/Kg de suelo, este resultado bajo se debe a que responde a una textura franco arenosa, impactando directamente al movimiento y retención de cationes, esto también afecta la capacidad tampón que tiene el suelo (López, 2006, p.127-130). Las arcillas y la materia orgánica son las principales partículas intercambiadoras de cationes (Pereira et al., 2011, p.54).

La conductividad eléctrica es baja, nos dio un resultado de 58.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo que resulta ser una muestra no salina, esto se ve reflejado con las bajas concentraciones de sales, que corrobora el valor de CIC.

Cervera, Neira, Molano y Prieto (2008) fijaron que el pH en relaves de minería colocados al ambiente, tienen un pH débilmente ácido hasta pH neutro. El pH inicial en la muestra fue de 7.92 acogiéndose a lo mencionado.

3.1.3 Caracterización química de la muestra de relave minero.

3.1.3.1 Análisis químico toxicológico de la muestra de relave minero.

En la tabla 11-3 se detalla las concentraciones iniciales de los metales pesados Pb y Hg.

Tabla 11-3: Concentraciones iniciales de Pb y Hg.

Parámetro analizado	Valor	Límite máximo permisible (ppm)	Unidad
Pb	1826.07	<100	(mg/Kg)
Hg	0.091	<0.8	(mg/Kg)

Fuente: Laboratorios CESTTA, (NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS)

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

La muestra analizada contaminada con Pb y Hg nos dio resultados de 1826.07 y 0.091 mg/kg respectivamente, estos resultados se compararon con los establecidos en la tabla 3 de la “NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS”, el valor de Pb con respecto al límite permisible es alto, Hg se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles.

La alta concentración que presenta el plomo hace que sea imposible depositar estos desechos directamente al medio ambiente, la presencia de este contaminante en el medio se relaciona con problemas de bioacumulación, disminuyendo la calidad de vida, etc. Otro aspecto a considerar es que tanto como el plomo y el mercurio son fáciles de transportar por cursos de agua y viento, haciendo una comparación de las concentraciones y su posible incorporación a causas de agua, los dos metales se encuentran fuera de norma excediendo los límites permisibles, por estas razones

resulta imprescindible desarrollar técnicas y tecnologías con el fin de tratar estos residuos altamente contaminantes.

3.1.3.2 Análisis químico de la muestra de relave minero por Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 12-3 nos muestra el porcentaje de elementos mayoritarios presentes en la muestra de relave.

Tabla 12-3: Caracterización química inicial.

Elemento	Contenido del elemento en la muestra de relave minero (%)
Na	0.33
Mg	1.78
Al	3.93
Si	21.24
P	0.04
K	0.45
Ca	4.12
Ti	0.55
Mn	0.15
Fe	9.42
S	1.03

Fuente: DEMEX, EPN

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Los resultados de la muestra de relave analizada nos dieron un porcentaje relativamente alto de Si, típico de las arcillas, que son básicamente constituidas por Si, Al y O, siendo constituyentes otros elementos, como Na, K, Ca, Mg, Fe, (López, 2006, p.18). Como siguiente especie predominante del análisis es Fe, que forma parte de la hematita (Fe_2O_3) especie característica de suelos tropicales.

El silicio y aluminio se ven inmiscuidos directamente con el pH de la solución del suelo. Cuando removemos silicio, el aluminio aumenta en el suelo, lo que ocasiona que se generen problemas de acidez y esto se refleja en las raíces de los cultivos ya que afecta a la solubilidad y disponibilidad de macro y micronutrientes, así como el movimiento de metales y la reactividad de minerales (Quero, 2008; citado por Herrera Barrantes, 2011, p.9).

En suelos que predominan las arcillas, las cargas electrostáticas superficiales que están en los coloides no siempre se neutralizan de la mejor manera, ciertas veces son retenidos, por este efecto, iones como el Cu o Pb llegan a ser tóxicos para las plantas y otros organismos que viven de él (Matamorros et al 1999; citado en Jaramillo J., 2002, p.315).

En suelos arcillosos es más efectiva la aplicación de tratamientos electrocinéticos gracias a su carga superficial negativa, este puede verse alterado por cambios de pH en el fluido, a su vez esto modifica las características de adsorción de especies tóxicas; la utilización de soluciones electrolíticas con pH específico ayuda en el desempeño de la técnica (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, p.88).

3.1.4 Caracterización mineralógica de la muestra de relave minero.

En la tabla 13-3, se muestra la composición mineralógica de la muestra de relave.

Tabla 13-3: Composición mineralógica.

Mineral	Formula	Contenido (%)
Cuarzo	SiO ₂	41
Clinocloro	(Mg, Fe) ₅ Al (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	18
Grupo plagioclasas (albita, andesina, anortita)	(Na, Ca) Al (Si,Al)Si ₂ O ₈	16
Caolinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄	15
Cordierita	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	5
Calcita	CaCO ₃	3
Pirita	FeS ₂	2

Fuente: Laboratorios DEMEX-EPN.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Se realizó un análisis mineralógico para tener una mejor perspectiva y comprensión de los fenómenos e interacciones que acontecen en nuestra muestra, donde se pudo evidenciar que se encuentran en un porcentaje alto minerales primarios como los silicatos, también existen en menor cantidad sales como fluoruros y carbonatos, claramente se puede evidenciar el alto porcentaje en que se encuentra conformando el cuarzo y caolinita, debido a que contiene silicio y aluminio, que están directamente relacionados con la acidez del suelo. Se conoce desde tiempos arcaicos que varios componentes tienen la capacidad de intercambiar bases. Algo para tener muy en cuenta, es que cuando hemos sometido arcillas a un proceso de electrolisis, especies químicas como el sílice,

alúmina y óxidos de hierro se acumularan en el ánodo, en el cátodo se depositaran K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Uno de los silicatos más resistente a esta alteración y el que más se encuentra en abundancia en las arenas de los suelos es el cuarzo. El silicio jamás tendera a sustituirse en las caolinitas, esto se debe a que su partícula elemental tiene una carga eléctrica neutra, su CIC tiende a ser muy baja (1-10 cmol (+) /Kg), por eso es que un suelo rico en caolinita tiene una baja fertilidad. (López, 2006, p.18-22).

3.2 Identificación de los potenciales óptimos de remediación.

En la Tabla 18-3 se detallan los resultados promedios de los tratamientos, a diferentes amperajes y materiales de construcción de los electrodos aplicados al proceso de electrorremediación, ver ANEXO EEMP-7.

Tabla 14-3: Promedios de los tratamientos.

Tratamiento	[Pb] mg/Kg		[Hg] mg/Kg		Voltaje(V)	Amperaje (mA)	Área de los electrodos (cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)
	inicial	final	inicial	final				
T1	1826.07	1024.05	0.091	0.062	45	1000mA	75	13.33
T2	1826.07	885.34	0.091	0.055	45	2000mA	75	26.67
T3	1826.07	1275.42	0.091	0.080	45	1000mA	75	13.33
T4	1826.07	1124.57	0.091	0.071	45	2000mA	75	26.67

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Después de haber realizado los tratamientos electrocinéticos ,determinamos la eficiencia de remoción de los metales pesados Plomo y Mercurio, en el transcurso del experimento se realizaron cuatro tratamientos, el primer tratamiento(T1) se sometió a una intensidad de corriente de 1 A con un voltaje de 45 V utilizando una solución electrolítica en los dos pozos de ácido acético glacial al 0.1M y como material de construcción de los electrodos se utilizó unos de grafito ,en el segundo tratamiento(T2) se hizo solo una variación con respecto al primero ,se utilizó una intensidad de corriente de 2 A ,en el tercer tratamiento(T3) se realizaron cambios con respecto a los otros dos tratamientos ,se reemplazó la solución electrolítica que se aloja en los pozos, se utilizó vinagre blanco y se cambió el material de construcción de los electrodos de grafito a unos de acero cromado ,se mantuvo el amperaje de 1 A y el voltaje de 45 V . Así mismo para el cuarto tratamiento (T4) se mantuvo las condiciones del tercero, tan solo se realizó una variación de

intensidad de corriente a 2 A. Todos los tratamientos fueron durante 24 horas y fueron humectados durante 5 horas con una solución de sulfato ferroso al 0.1M.

En los electrodos donde se tuvo una mayor remoción de los metales pesados, se alcanzó una densidad de corriente de 26.67mA/cm².

La Figura 16-3 representa las concentraciones de Plomo inicial y final, tras haber sido sometido al tratamiento electrocinético, de la zona central de la muestra, entre los 5 y 10 cm de la celda.

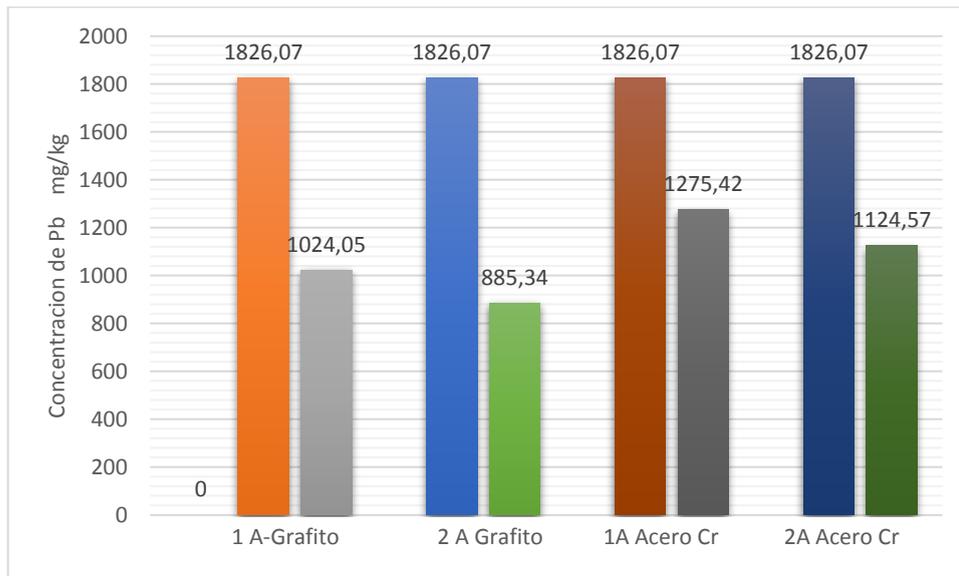


Figura (16-3): Concentraciones iniciales y finales tras el tratamiento electrocinético.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

En el tratamiento (T1) para plomo obtuvimos una concentración final de 1024.05 ppm que representa una eficiencia de remoción el 43.92%, en el segundo tratamiento (T2) se redujo la concentración a 885,34 ppm, representando un porcentaje de remoción 51.52%, para el tercer tratamiento (T3) la concentración final de plomo fue de 1275.42 ppm el cual represento el 30.15% de plomo removido de la muestra y para el ultimo tratamiento (T4) la muestra final tuvo una concentración de 1124.57 ppm ,el cual nos dio un porcentaje de remoción del 38.42%.

En la figura 17-3, representa las concentraciones Mercurio antes y después del tratamiento electrocinético

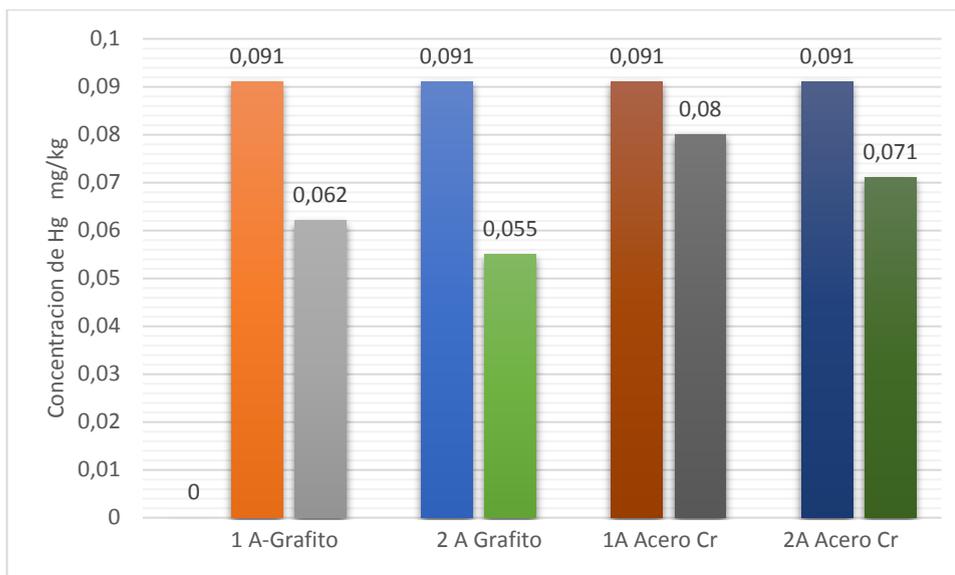


Figura (17-3): Concentraciones iniciales y finales de mercurio tras el tratamiento electrocinético.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

En el tratamiento (T1) para Mercurio obtuvimos una concentración final de 0.062ppm que representa una eficiencia de remoción el 31.87%, en el segundo tratamiento (T2) se redujo la concentración a 0.055 ppm, representando un porcentaje de remoción 39.56%, para el tercer tratamiento (T3) la concentración final de mercurio fue de 0.080 ppm el cual represento apenas el 12.01% de mercurio removido de la muestra y para el ultimo tratamiento (T4) la muestra final tuvo una concentración de 0.071 ppm ,el cual nos dio un porcentaje de remoción del 21.98%.

En la figura 18-3 se muestran las curvas de eficiencia después del tratamiento electrocinético.

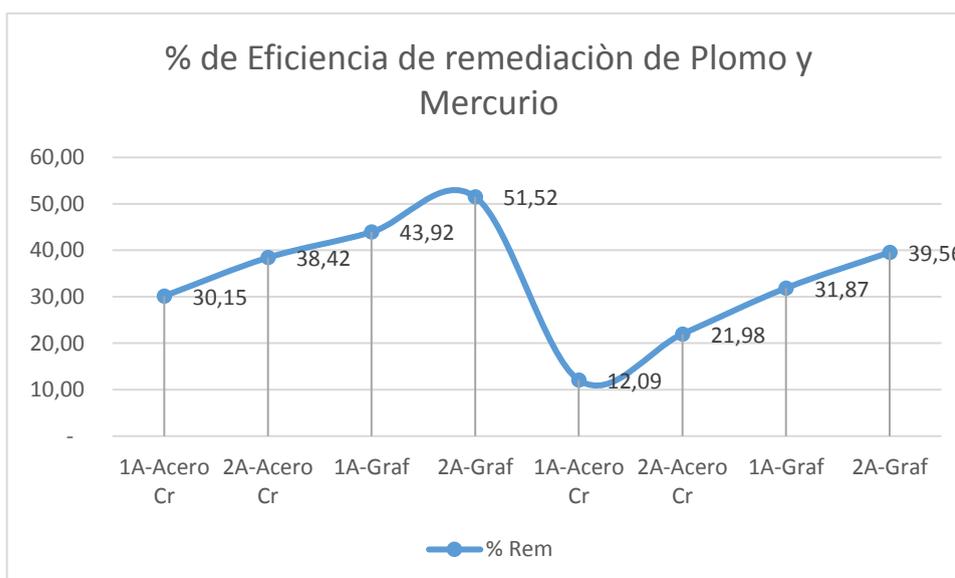


Figura (18-3): Eficiencia de los tratamientos electrocinéticos Pb y Hg.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Se puede deducir empíricamente que el mejor tratamiento con la mayor eficiencia fue con 2 A y grafito como material de construcción del electrodo (T2), que tuvo un porcentaje de remediación de la muestra 51.52%, lo que determinó una extracción de 940.73 ppm de Pb, así mismo el T2 con un menor porcentaje de remediación fue el mejor tratamiento para disminuir la concentración de Hg, remediando 0.036ppm con un porcentaje de eficiencia del 39.56%.

3.2.1 Pruebas Estadísticas.

Después de obtener los resultados de cada uno de los tratamientos, se procedió a realizar la prueba estadística análisis de varianza ANOVA de un solo factor, para determinar si existe diferencia estadística entre los tratamientos analizando sus medias y mediante el criterio de Tukey se procedió a comparar los tratamientos y verificar si existen diferencias entre ellos.

3.2.1.1 Análisis de varianzas ANOVA.

Obtenidos los resultados, se realizó el análisis de varianzas ANOVA utilizando el software Microsoft Excel 2016 con las herramientas estadísticas REAL STATS.

Tabla 15-3: Resultados ANOVA.

DESCRIPTION					Alpha	0,05		
Group	Count	Sum	Mean	Variance	SS	Std Err	Lower	Upper
1A/Grafito-Pb	3	3072,15	1024,05	12,3721	24,7442	2,65247055	1017,93339	1030,16661
2A/Grafito-Pb	3	2656,02	885,34	22,1409	44,2818	2,65247055	879,223392	891,456608
1A/Acero-Pb	3	3826,26	1275,42	31,6771	63,3542	2,65247055	1269,30339	1281,53661
2A/Acero-Pb	3	3373,71	1124,57	18,2371	36,4742	2,65247055	1118,45339	1130,68661
ANOVA								
Sources	SS	df	MS	F	P value	F crit	RMSSE	Omega Sq
Between Groups	243510,55	3	81170,1833	3845,68875	5,6722E-13	4,06618055	35,8035787	0,99896068
Within Groups	168,8544	8	21,1068					
Total	243679,404	11	22152,6731					

DESCRIPTION					Alpha	0,05		
Group	Count	Sum	Mean	Variance	SS	Std Err	Lower	Upper
1A/Grafito-Hg	3	0,186	0,062	0,000013	0,000026	0,00261406	0,05597196	0,06802804
2A/Grafito-Hg	3	0,165	0,055	0,000037	0,000074	0,00261406	0,04897196	0,06102804
1A/Acero-Hg	3	0,24	0,08	0,000025	5E-05	0,00261406	0,07397196	0,08602804
2A/Acero-Hg	3	0,213	0,071	7E-06	1,4E-05	0,00261406	0,06497196	0,07702804
ANOVA								
Sources	SS	df	MS	F	P value	F crit	RMSSE	Omega Sq
Between Groups	0,001062	3	0,000354	17,2682927	0,00074457	4,06618055	2,39918685	0,80264741
Within Groups	0,000164	8	0,0000205					
Total	0,001226	11	0,00011145					

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Planteamiento de la hipótesis.

Tratamiento de Plomo.

Ho: no existen diferencias en la concentración de Plomo por efecto de la aplicación de diferentes intensidades de corriente y variación del material de construcción del electrodo, $p > 0,05$

Ha: existen diferencias en la concentración de Plomo por efecto de la aplicación de diferentes intensidades de corriente y variación del material de construcción del electrodo, $p \leq 0,05$

Decisión: como $p < 0,05$ se desecha la hipótesis nula, es decir, existe una diferencia al aplicar diferentes intensidades de corriente y variar el material de construcción del electrodo.

Planteamiento de la hipótesis

Tratamiento de Mercurio.

Ho: no existen diferencias en la concentración de Mercurio por efecto de la aplicación de diferentes intensidades de corriente y variación del material de construcción del electrodo, $p > 0,05$.

Hi: existen diferencias en la concentración de Mercurio por efecto de la aplicación de diferentes intensidades de corriente y variación del material de construcción del electrodo, $p \leq 0,05$

Decisión: como $p < 0,05$ se desecha la hipótesis nula, es decir, existe una diferencia al aplicar diferentes intensidades de corriente y variar el material de construcción del electrodo.

3.2.1.2 Prueba de Tukey

TUKEY HSD/KRAMER			alpha	0,05					
group	mean	n	ss	df	q-crit				
1A/Grafito-Pb	1024,05	3	24,7442						
2A/Grafito-Pb	885,34	3	44,2818						
1A/Acero-Pb	1275,42	3	63,3542						
2A/Acero-Pb	1124,57	3	36,4742						
		12	168,8544	8	4,529				
Q TEST									
group 1	group 2	mean	std err	q-stat	lower	upper	p-value	mean-crit	Cohen d
1A/Grafito-Pb	2A/Grafito-Pb	138,71	2,65247055	52,2946429	126,696961	150,723039	2,0112E-09	12,0130391	30,1923261
1A/Grafito-Pb	1A/Acero-Pb	251,37	2,65247055	94,7682531	239,356961	263,383039	9,4411E-12	12,0130391	54,7144764
1A/Grafito-Pb	2A/Acero-Pb	100,52	2,65247055	37,896745	88,5069609	112,533039	1,4586E-08	12,0130391	21,8796959
2A/Grafito-Pb	1A/Acero-Pb	390,08	2,65247055	147,062896	378,066961	402,093039	1,9683E-12	12,0130391	84,9068026
2A/Grafito-Pb	2A/Acero-Pb	239,23	2,65247055	90,1913879	227,216961	251,243039	1,7956E-11	12,0130391	52,0720221
1A/Acero-Pb	2A/Acero-Pb	150,85	2,65247055	56,871508	138,836961	162,863039	1,2896E-09	12,0130391	32,8347805

TUKEY HSD/KRAMER		alpha		0,05					
group	mean	n	ss	df	q-crit				
1A/Grafito-Hg	0,062	3	0,000026						
2A/Grafito-Hg	0,055	3	0,000074						
1A/Acero-Hg	0,08	3	5E-05						
2A/Acero-Hg	0,071	3	1,4E-05						
		12	0,000164	8	4,529				
Q TEST									
group 1	group 2	mean	std err	q-stat	lower	upper	p-value	mean-crit	Cohen d
1A/Grafito-Hg	2A/Grafito-Hg	0,007	0,00261406	2,67782219	-0,0048391	0,0188391	0,30248319	0,0118391	1,54604137
1A/Grafito-Hg	1A/Acero-Hg	0,018	0,00261406	6,8858285	0,0061609	0,0298391	0,00543104	0,0118391	3,97553494
1A/Grafito-Hg	2A/Acero-Hg	0,009	0,00261406	3,44291425	-0,0028391	0,0208391	0,14720654	0,0118391	1,98776747
2A/Grafito-Hg	1A/Acero-Hg	0,025	0,00261406	9,5636507	0,0131609	0,0368391	0,00065157	0,0118391	5,5215763
2A/Grafito-Hg	2A/Acero-Hg	0,016	0,00261406	6,12073645	0,0041609	0,0278391	0,01079338	0,0118391	3,53380883
1A/Acero-Hg	2A/Acero-Hg	0,009	0,00261406	3,44291425	-0,0028391	0,0208391	0,14720654	0,0118391	1,98776747

Después de haber efectuado la prueba de Tukey para los tratamientos de Pb y Hg ,obtuvimos que todos los experimentos que se efectuaron para reducir la concentración de Pb tienen diferencias significativas entre sí , es decir ningún tratamiento tiene resultados similares ;por lo contrario al analizar las concentraciones de Hg obtuvimos que los tratamientos (T1 Y T2) ;(T1 y T4);(T3 y T4) no presentan diferencias significativas entre sí ,por lo que resulta igual si se aplica uno u otro tratamiento ,ya que nos dará resultados muy similares, esto se puede deber a la naturaleza que presenta el contaminante.

3.3 Análisis de los fenómenos de transporte por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y Fluorescencia de Rayos X.

3.3.1 Migración iónica de Plomo y Mercurio en el tratamiento electrocinético.

Cuando se ha realizado un proceso de electroremediación es necesario determinar si ha existido cambios significativos en la concentración de la muestra tratada y la no tratada ,es decir si este ha rebasado los límites de incertidumbre como lo establece los criterios de migración iónica determinado por (Molina y col; citado en Mosquera Cisneros, 2014, p.87) el cual determina que se producirá un cambio significativo siempre y cuando la concentración promedio del contaminante que está presente en el suelo tratado se encuentre por encima de los límites de incertidumbre del suelo sin tratamiento.

En la Tabla 17-3, se encuentran los criterios de discriminación iónica para el plomo y mercurio, después del tratamiento.

Tabla 17-3: Criterios de discriminación iónica.

	Plomo	Mercurio
Agente humectante empleado	Sulfato ferroso (FeSO ₄) 0,1 M	Sulfato ferroso (FeSO ₄) 0,1 M
Concentración inicial de la muestra de suelo sin tratar (mg/Kg)	1826.07	0.091
Concentración promedio de la muestra de relave tratado, T2, (mg/Kg)	885.34± 4.71	0.055± 0.006
Observación	Cambio significativo	Cambio significativo

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Se tomó como referencia al mejor tratamiento (T2) tanto para plomo y mercurio, en el caso del plomo tuvimos una reducción significativa de 940.73ppm rebasando los límites de incertidumbre establecidos, mismo caso tuvo el mercurio que redujo 0.036 ppm superando los rangos de incertidumbre.

Mediante estos criterios de discriminación iónica se puede deducir que, si existió una variación significativa en las concentraciones de plomo y mercurio después de haber sido sometido al tratamiento electrocinético, lo cual demuestra una mediana eficiencia en la aplicación de esta tecnología a estos contaminantes.

3.3.1.1 Migración iónica de Plomo y Mercurio en la celda.

La Tabla 18-3, muestra el perfil de concentraciones de cada metal pesado presente en la muestra de suelo, después del proceso de tratamiento electrocinético.

Tabla 18-3: Perfil de concentración de Pb y Hg presente en la celda de electroremediación.

ELECTRODOS		ÁNODO (+)		CÁTODO (-)
Distancia analizada (cm)		3cm	9cm	3cm
Concentraciones [mg/Kg]	Pb	1770.83	885.34	920.54
	Hg	0.085	0.055	0.061

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Después de realizarse el tratamiento electrocinético, obtuvimos una alta concentración de plomo en la zona 1 de la celda que se encuentra junto al ánodo que fue de alrededor de 1770.83 mg/kg, en la zona intermedia de la celda de electroremediación tuvimos una reducción en este parámetro, alcanzando los 885,34 mg/kg y en la zona 3 obtuvimos un valor cercano a 920.54 mg/kg.

Para el mercurio obtuvimos datos similares de perfil de concentración, en la zona 1 la concentración fue de 0.085 mg/kg, en la zona 2 se redujo la concentración a 0.055 mg/kg y por último en la zona 3 se tuvo un perfil de concentración de 0.061 mg/kg. La afinidad de migración que tuvieron estos contaminantes fue hacia la zona del ánodo, es decir que tienen más formas aniónicas que catódicas.

En la figura 19-3 se muestra el perfil de concentración de plomo luego de aplicado el tratamiento electrocinético.

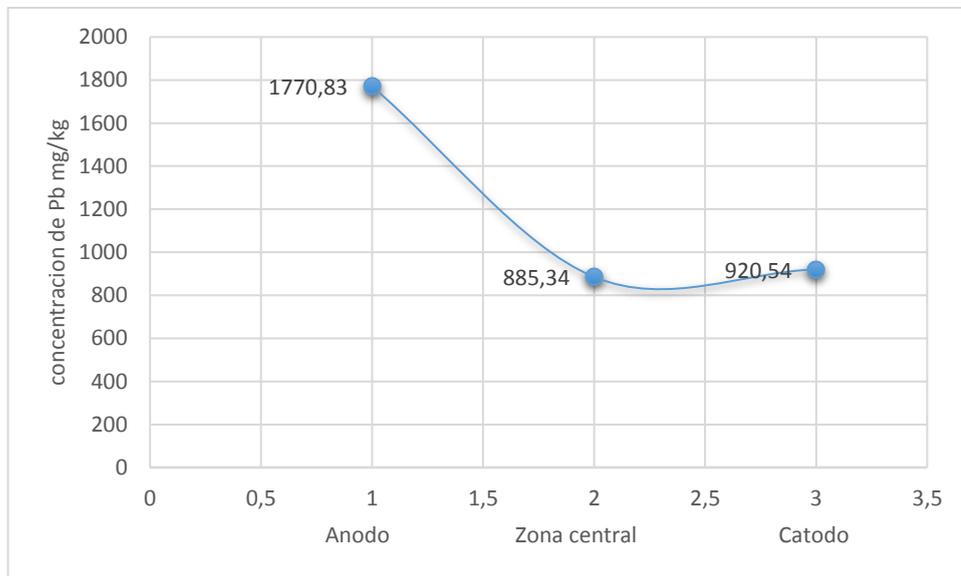


Figura (19-3): Perfil de concentración del Plomo.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

En la figura 20-3 observamos el perfil de concentración de mercurio en la celda.

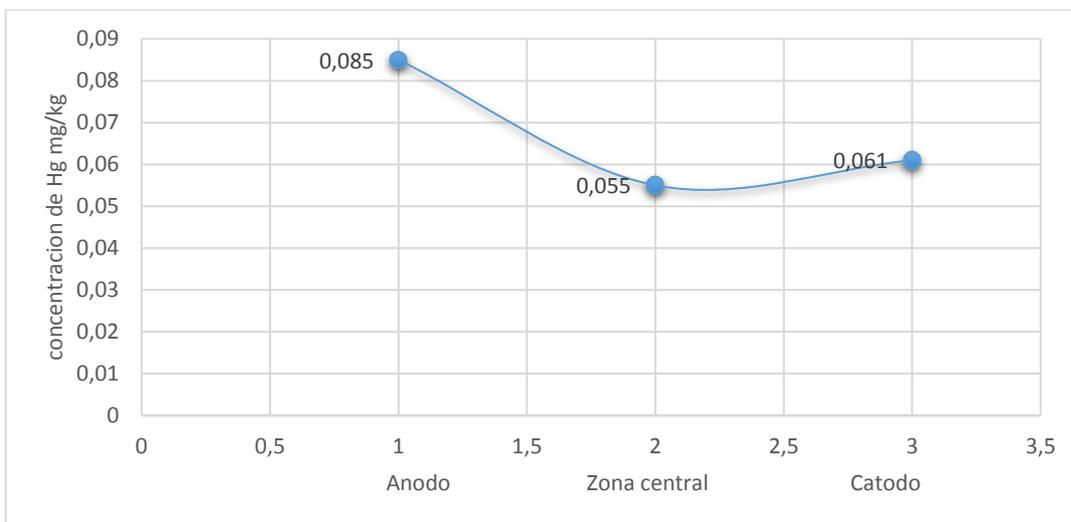


Figura (20-3): Perfil de concentración de mercurio en la celda.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019.

3.3.1.2 Migración iónica de Plomo y Mercurio en los pozos.

En la tabla 19-3 se muestra las concentraciones obtenidas en los pozos anódico y catódico después de 24 horas de tratamiento.

Tabla 19-3: Concentración de Pb y Hg en los pozos.

Pozos	Plomo total (mg)	Mercurio total (mg)	Observación
Anódico	2.3	< 0,05	El valor de mercurio en los pozos es despreciable por presentar valores no detectables < 0,05
Catódico	1.2	< 0,05	

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Los valores presentes en la tabla, representan la masa total de cada especie contaminante que se encuentra alojada en los pozos anódico y catódico después de 24 horas de haber sido sometidos al tratamiento electrocinético, estos valores se deben al cambio de las soluciones electrolíticas (CH_3COOH ánodo y cátodo) 0,1 M. El resultado las masas totales de Pb y Hg se obtuvieron al relacionar la comparación entre la concentración de cada metal con el volumen de las alícuotas tomadas durante el tratamiento tal como expresa (Mosquera Cisneros, 2014, p.88), ver ANEXO EDEMP-10.

3.3.1.3 Enriquecimiento de plomo y mercurio en los pozos.

Después de realizar el análisis de migración iónica de los metales de Pb y Hg se demostró que estos están favorecidos hacia el ánodo, a continuación, se presenta la velocidad de migración del Pb y la concentración acumulada en los pozos anódico y catódico, la migración del mercurio fue despreciada por no presentar valores detectables por el equipo de espectrometría de masas ($<0,05$) ppm. En la Figura 21-3, se grafica la velocidad de migración iónica del Plomo hacia los pozos anódico y catódico, durante el proceso electrocinético. Se tomó en cuenta el T2 para realizar estos análisis de migración y concentración por representar el mejor tratamiento de todos los analizados.

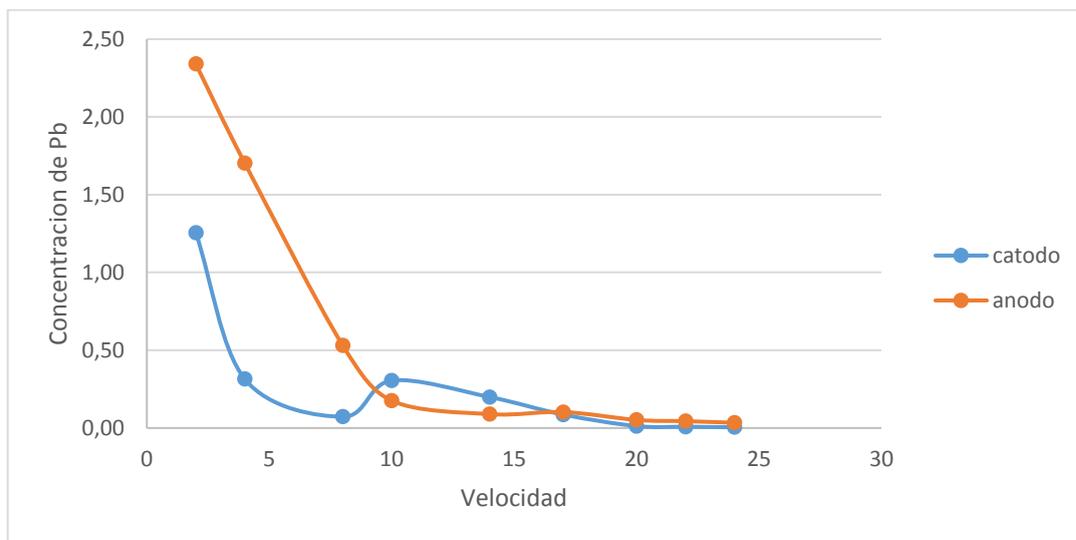


Figura (21-3): Velocidad de migración iónica del Plomo hacia los pozos anódico y catódico.

Fuente: Andrés Ramos, 2019

Durante el tratamiento de electroremediación (T2), la velocidad de enriquecimiento de plomo se fue reduciendo progresivamente en los pozos anódico y catódico, esto se debe a que las soluciones se saturan, por lo que se requería que las soluciones se cambien periódicamente, lo que favorece a que los iones metálicos tengan una migración dirigida, en el transcurso de las 10 primeras horas tuvimos una movilidad significativa en ambos pozos, a partir de las 17 horas de tratamiento esta movilidad tendió a estabilizarse obteniendo un valor de $0,10 \text{ mgPb/L}\cdot\text{h}$ en el ánodo, y en el cátodo una velocidad de enriquecimiento menor $0,09 \text{ mgPb/L}\cdot\text{h}$. lo que determina que la especie cuenta con formas aniónicas y catiónicas.

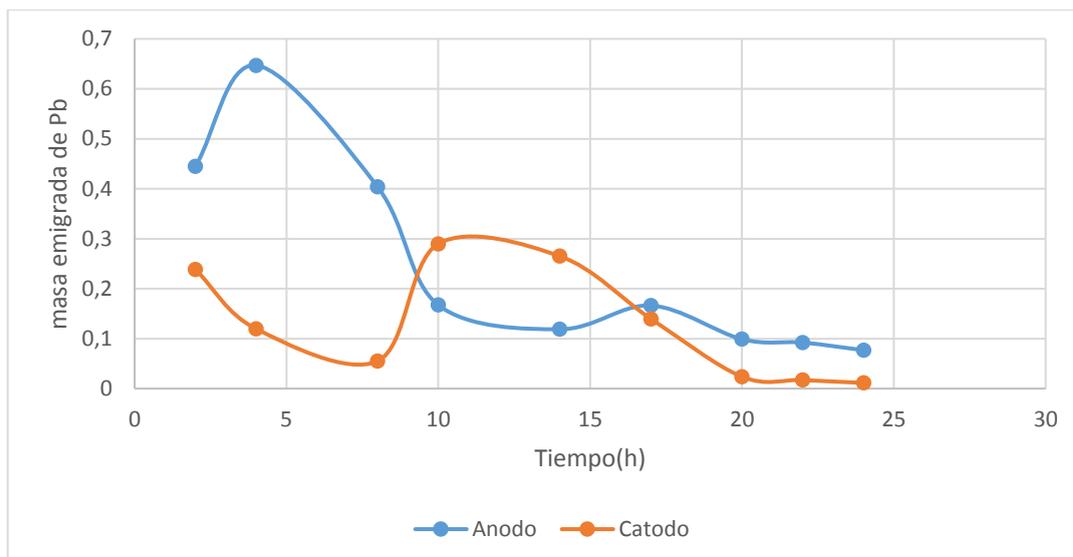


Figura (22-3): Masa acumulada de plomo en los pozos anódico y catódico.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Durante el experimento electrocinético, se tomaron 9 alícuotas de 95 ml cada una para calcular la concentración de los metales Pb y Hg hacia los pozos. En la Figura 21-3, se puede observar la masa acumulada de Pb en ambos pozos durante 24 horas de tratamiento, durante las primeras 10 horas de tratamiento tuvimos una fluctuación de las masas por el cambio de electrolitos que se daba periódicamente, después se tendió a equilibrarse para obtener un valor final de acumulación de 2.22 mg de Pb en el ánodo y 1.16 en el cátodo.

3.3.1.4 Balance de masas de Plomo y Mercurio.

En la Tabla 20-3, se presentan los valores de masa y concentración de Plomo, antes y después del experimento, ver anexo CBM-11.

Tabla 20-3: Balance de masas de plomo

BALANCE DEL PLOMO			
Parámetro		Concentración	Masa
Inicial	cm	1826.07ppm	1095.64mg
Zona 1			
Región más concentrada	0-3cm	1770.83ppm	212.49mg
Región central (menor concentración)	3-12cm	885.34 ppm	318.72mg
Zona 3			
Región menos concentrada	12-15cm	920.54ppm	110.46 mg

Pozo anódico	23.32 ppm	2.22mg
Pozo catódico	12.21 ppm	1.16mg
Total solido	~	1421.97 mg

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Se obtuvo un valor de concentración bajo de migración de plomo, se determinó la masa de Pb total en el sistema donde se analizó tres volúmenes de la muestra en la celda, comenzamos con un volumen total de 450 cm³, la concentración con la que se inició el tratamiento es de 1826.07 ppm, que representan una masa de 1095.64 mg de plomo. La región que presentó una alta acumulación fue la cercana al ánodo (Zona 1) en una distancia comprendida entre 0 y 3cm, a un volumen de 90 cm³, se reportó una masa acumulada de 212.49 mg de plomo, en la zona céntrica se obtuvo la menor concentración con un valor de 885.34ppm con una distancia de 9cm (3-12cm) en un volumen de 270 cm³, la masa de plomo fue de 110.46 mg de plomo.

En lo que refiere a los pozos la masa acumulada es baja, donde hubo más acumulación fue en el pozo anódico que tuvo masa de 23.32 mg con respecto al catódico que tuvo 12.21ppm.

En la Tabla 21-3, se presentan los valores en concentración y masa del mercurio, antes y después del tratamiento electrocinético.

Tabla 21-3: Balance de Mercurio.

BALANCE DEL MERCURIO			
Parámetro		Concentración	Masa
Inicial	cm	0.091ppm	0.055mg
Zona 1			
Región más concentrada	0-3cm	0.085ppm	0.01mg
Región central (menor concentración)	3-12cm	0.055ppm	0.02mg
Zona 3			
Región menos concentrada	12-15cm	0.061ppm	0.007 mg
Total solido		~	0.092mg

Realizado: Andrés Ramos,2019

Se obtuvo un valor de concentración imperceptible de migración de mercurio en los pozos, se determinó la masa de Hg total en el tratamiento donde se analizó tres volúmenes de la muestra en la celda, comenzamos con un volumen total de 450 cm³, la concentración inicial es de 0.091 ppm, que representan una masa de 0.055 mg de mercurio. La región donde se tuvo una alta

concentración fue la cercana al ánodo (Zona 1) en una distancia comprendida entre 0 y 3cm, a un volumen de 90 cm³, como resultados obtuvimos una masa acumulada de 0.055 mg de Hg, en la zona central represento la menor concentración con un valor de 0.055ppm con una distancia de 9cm (3-12cm) en un volumen de 270 cm³, la masa de mercurio fue de 0.02 mg.

3.3.2 *Análisis de fluorescencia de Rayos X.*

En la Tabla 22-3, se presenta la caracterización química elemental final de la muestra de relave tratada por electrorremediación.

Tabla 22-3: Caracterización química elemental final de la muestra de suelo.

Elemento	Contenido del elemento en la muestra de relave inicial (%)	Contenido del elemento en la muestra de relave final (%)
Na	0.33	0.48
Mg	1.78	2.09
Al	3.93	2.11
Si	21.24	22.25
P	0.04	0.06
K	0.45	0.41
Ca	4.12	3.62
Ti	0.55	0.45
Mn	0.15	0.10
Fe	9.42	9.15
S	1.03	0.90

Fuente: Laboratorios DEMEX-EPN.

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Después de realizados los análisis de fluorescencia de rayos X la muestra que se trabajó a 45 V con una intensidad de corriente de 2 A en un tiempo de tratamiento de 24h con una zona analizada comprendida de 3 a 12 cm de la muestra, en dirección desde el ánodo hacia el cátodo, en un volumen de 270 cm³ se puede observar cómo algunos elementos tienden a disminuir su contenido en cantidades mínimas. El equipo de fluorescencia de rayos X tiene un límite de detección para concentraciones superiores al 1 %, por lo que los metales de estudio se encuentran por debajo de ese rango de detección, por lo cual se realizó los análisis de metales pesados por espectrometría de masas (ICP).

CONCLUSIONES

- La electroremediación como tratamiento electrocinético es una técnica que tiene muy poca trascendencia en la investigación en nuestro país, esta técnica representa una muy buena alternativa para tratar diferentes contaminantes como compuestos orgánicos e inorgánicos, en el transcurso de esta investigación se trabajó con un voltaje de 45 V con una intensidad de corriente de 2 A y como material de los electrodos se utilizó grafito en un tiempo de remediación de 24 horas y se le adiciono soluciones electrolíticas y humectantes que ayudaron a movilizar los contaminantes ,este tratamiento resulto ser el mejor de esta investigación ,alcanzado eficiencias considerables de remoción.
- Los análisis realizados a la muestra inicial nos dio a conocer que este presenta características físicas, físico-químicas y químicas propias de las arcillas, obtuvimos una granulometría fina menor a 0,5 mm, propios de los suelos franco arenosos, color plomo verdoso, una alta concentración de aluminio-silicatos en forma de óxidos e hidróxidos, (41 % de cuarzo, 18 % Clinocloro y 15 % de caolinita ,) y 16 % del grupo de plagioclasas, pH neutro, por lo general, los metales son móviles a pH bajo y neutro, ya sea en forma de especies iónicas libres o como órgano-metales solubles; cuando el pH es alcalino estos tienden a formar carbonatos o fosfatos minerales insolubles (Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.59). En la muestra inicial la concentración de metales pesados plomo y mercurio, tan solo el plomo supero los límites máximos permisibles, establecidos por Texto Unificado de Legislación Secundaria del ministerio del Ambiente (TULSMA), en el Anexo 2 del libro VI: norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.
- En la identificación del mejor tratamiento de remediación de la muestra de relave contaminada con metales pesados plomo y mercurio, se realizó cuatro tratamientos electrocinéticos variando la intensidad de corriente y el material de construcción del electrodo, en el primer tratamiento (T1) se trabajó con 1 A ,electrodos de grafito, un voltaje de 45V con solución electrolítica de ácido acético glacial humectando la muestra con sulfato ferroso al 0.1 M y un tiempo de remediación de 24 horas ,el segundo tratamiento (T2) tan solo se varió el amperaje que fue de 2 A ,para el T3 se estableció una condición experimental variando el material del electrodo a acero cromado y la solución electrolítica a vinagre blanco, manteniendo la intensidad de corriente de 1 A y voltaje de 45 V ,y el ultimo tratamiento T4 se trabajó con las mismas condiciones que el T3 cambiando solo la intensidad de corriente a 2 A, el tratamiento que obtuvo mayor

eficiencia de remoción y comprobado estadísticamente fue el T2 que trabajo con 2 A ,electrodo de grafito ,solución electrolítica de ácido acético y un tiempo de 24 horas, presentando una eficiencia de remoción en la zona céntrica de la celda del 51.52% lo que determino una extracción de 940.73 ppm de Pb dejando una concentración en la muestra final 885.34 ppm, así mismo el T2 con un menor porcentaje de remediación fue el mejor tratamiento para disminuir la concentración de Hg, reduciendo 0.036ppm con un porcentaje de eficiencia del 39.56% obteniendo una concentración final de 0.055ppm de Hg .El plomo aunque se redujo a casi la mitad su concentración sigue por fuera de los límites establecidos por Texto Unificado de Legislación Secundaria del ministerio del Ambiente (TULSMA), en el Anexo 2 del libro VI: norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.

- Para realizar la migración iónica en el tratamiento electrocinético se trabajó con el experimento que alcanzo el mejor porcentaje de eficiencia T2, se realizaron análisis en 3 secciones de la celda y ambos pozos, determinando una migración iónica dirigida hacia el campo anódico, representando una mayor acumulación de los iones metálicos en la celda con una distancia de 0 a 3cm aleadaña al ánodo(Zona 1), caso contrario en el cátodo existió una disminución de concentración de Pb y Hg con respecto al ánodo . Con respecto a los pozos se obtuvo una baja acumulación de iones metálicos, existiendo una mayor migración de plomo en dirección al pozo anódico, esto se debe a la presencia de plomo en formas aniónicas. En los análisis de mercurio se obtuvo concentraciones por debajo del límite de detección del equipo de ICP, lo que imposibilito calcular la migración del mercurio hacia los pozos.

RECOMENDACIONES

- El lavado de electrodos es fundamental antes y después de realizar los tratamientos electrocinéticos, esto se lo debe realizar con agua destilada, esto ayuda a que los metales se adhieran de mejor manera ya que los electrodos pueden estar saturados con otros metales de experimentos pasados.
- Antes de realizar un experimento, se debe analizar los electrodos para ver si se encuentran saturados por metales de antiguos experimentos, en caso de ser nuevo el electrodo no es necesario.
- Se debe tener un control exhaustivo del pH de la muestra, ya que a pH's extremos va disminuye la eficiencia de remoción de los contaminantes.
- Se recomienda realizar procesos combinados para alcanzar mayores porcentajes de remoción de contaminantes.
- Luego de acabar con los tratamientos electrocinéticos, el suelo presenta problemas de fertilidad por el desplazamiento de especies iónicas del suelo, también existirán cambios de pH, por lo que se recomienda estabilizar las especies iónicas afectadas, una alternativa para esto es la fitorremediación.

BIBLIOGRAFIA

ARAGÓN TOBAR, C. Diseño a escalas laboratorio y piloto de un sistema de remediación electrocinética de suelos contaminados con metales pesados Proyecto (tesis). (Pregrado) Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 2013. pp. 250.

ALCAÍNO CONCHA, G., Análisis y comparación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales [en línea] (tesis). (Pregrado) Universidad de Chile, Santiago, Chile. 2012. [Consulta: 14 abril 2019]. Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113010/cfalcaino_gc.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

AL-HAMDAN, ASHRAF Z., KRISHNA R., *Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation.* Chemosphere [en línea], 2008, United States of America vol. 71, no. 5, pp. 860-871. [Consulta: 5 diciembre 2018]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507014440>.

AWATA H, et.al. Biomarker levels of toxic metals among Asian populations in the United States: NHANES 2011-2012. *Environ Health Perspect* 2017;125(3):306-313.

BRADY, N. AND R. WEIL. *The Nature and Properties of Soil*, 13th Edition. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey. 2002,960 p.

CERVERA, J.; et.al. *Caracterización mineralógica y química de los depósitos de relaves (colas de proceso) en los sectores auríferos de Cueva Loca (Buga) y El Retiro (Ginebra-Guacarí), Departamento del Valle del Cauca.* Geología Colombiana, 33(1),2008,47-56.

DE LA ROSA, D.; TEUTLI, M. Y RAMÍREZ, M. “Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo”. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23(3),2007,129-138.

DÍEZ, M. et.al. . *Capacidad de depuración del suelo frente al Cu y Pb.* En Ramos, P. y Márquez, M. (Ed.). *Avances en Calidad Ambiental* (pp. 239-244). Granada, España: Departamento de Edafología y Química Agrícola.

FERNANDES AZEVEDO B, et.al. *Toxic effects of mercury on the cardiovascular and central nervous systems.* *J Biomed Biotechnol* 2012; 2012:949048.

GARDINER, D. T. AND R.W. MILLER. . *Soils in our environment*, 10th Edition. Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, New Jersey. 2004,641 p.

GALÁN, E. Y ROMERO, A. “Contaminación de suelos por metales pesados”. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10(1), 2008,48-60.

GENCHI G, et.al Mer–cury exposure and heart diseases. *Int J Environ Res Public Health* 2017;14(1): E7

GERALDES V, CARVALHO M, GONCALVES-ROSA N, et al. *Lead toxicity promotes autonomic dysfunction with increased chemoreceptor sensitivity*. *Neurotoxicology*.2016;54:170–177.

HERRERA BARRANTES A, Efecto del silicio en la fertilidad del suelo, en la incidencia de enfermedades y el rendimiento del cultivo de arroz (*Oryza sativa*) var CR 4477. [en línea] Instituto Tecnológico de Costa Rica sede regional San Carlos, S.l. 2011. pp. 108. [Consulta: 2 junio 2019]. Disponible en: [https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/5913/Efecto del silicio en la fertilidad del suelo%2C en la incidencia de enfermedades y el rendimiento del cultivo de arroz %28Oryza sativa%29 var CR 4](https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/5913/Efecto%20del%20silicio%20en%20la%20incidencia%20de%20enfermedades%20y%20el%20rendimiento%20del%20cultivo%20de%20arroz%20Oryza%20sativa%29%20var%20CR%204).

JARAMILLO J., D.F., Introducción a la Ciencia del Suelo [en línea]. Medellín: s.n., 2002.. [Consulta:2junio2019]Disponibleen: <http://www.bdigital.unal.edu.co/2242/1/70060838.2002.pdf>.

LÓPEZ, J., Manual de Edafología [en línea]. Sevilla: s.n., 2006. [Consulta: 30 mayo 2019]. Disponible en:[http://files.infoagroconstanza.webnode.es/200000017-c2dccc3d62/edafologia del suelo.pdf](http://files.infoagroconstanza.webnode.es/200000017-c2dccc3d62/edafologia%20del%20suelo.pdf).

LÓPEZ V,LÓPEZ R., Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos [en línea] (tesis). (Doctoral) Universidad de Castilla la Mancha, Ciudad Real, España. 2013. pp. 34-44. [Consulta: 15 marzo 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10578/3313>.

MARTINEZ J , SANTOS J, Salud Ocupacional. Incidencia del Mercurio en la region de Zaruma Y Portovelo, mimeo, PMSC, CENDA- COTESU, Zaruma, 1994.http://white.lim.ilo.org/ipec/documentos/ estudio_de_salud_mollehuaca.pdf

MORENO ASCENCIO, P., Disminución de la concentración de cadmio en el suelo con la técnica de electrorremediación en una celda construida en el laboratorio [en línea](tesis). (Pregrado) Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro Unidad Laguna, Torreón, México. 2017. pp. 72. [Consulta: 5 diciembre 2018]. Disponible en: <http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/42148/PAOLAGUADAL UPE MORENO ASCENCIO.pdf?sequence=1>.

MOSQUERA CISNEROS, S., Evaluación de procesos no convencionales de remediación de relaves sulfurados de minería contaminados con cobre, zinc y plomo [en línea] (tesis). (Pregrado)

Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 2014. pp. 1-219. [Consulta: 7 diciembre 2018]. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/8679/3/CD-5826.pdf>.

MULLIGAN, C.; YONG, R. Y GIBBS, B. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4),2001, 193-207.

NAVAS-ACIEN A, et al. Lead exposure and cardiovascular disease-a systematic review. *Environ Health Perspect.* 2007; 115:472–482.

NICHOLS, K.A.,et al. . Functional significance of glomalin to soil fertility. Proceedings from the Great Plains Soil Fertility Conference Proceedings. Denver, CO, March 2-4, 2004.

ORTIZ BERNAD, I et al., Técnicas de recuperación de suelos contaminados [en línea]. Huelva, España: Fundación para el conocimiento madri+d círculo, 2007. [Consulta: 23 enero 2018]. Disponible en <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:T?cnicas+de+recuperaci?n+de+suelos+contaminados#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:T?cnicas+de+recuperaci?n+de+suelos+contaminados%230>

PASTOR, A, SABROSO, M. Guía empresarial sobre suelos contaminados. Zaragoza, España: CEPYME Aragón. Confederación de la pequeña y mediana empresa aragonesa.

LOPEZ, S, VASCONI C, “La minería y su pasivo ambiental”. En Analisis de políticas públicas. No. 24., <http://www.navarro.cl/defensa/Royalty/APP24%20relaves.pdf>. 2009.

POLLACK AZ, MUMFORD SL, MENDOLA P, et al. Kidney biomarkers associated with blood lead, mercury, and cadmium in premenopausal women: a prospective cohort study. *J Toxicol Environ Health.* 2015; 78:119–131.

REYES, M. Comportamiento de los metales pesados en el suelo. *Revista Épsilon*, (15),2010 181-189.

RODRÍGUEZ, J. Y VÁZQUEZ, M.Evaluación de la electrorremediación de andisoles contaminados, mediante el análisis de las soluciones de lavado. *Revista de la Facultad de Ciencias de la Pontificia Universidad Javeriana*, 8(1), 2003,75-80.

RUDA, E. MONGIELLO, A. Y ACOSTA A. Contaminación y salud del suelo. Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral UNL.10(1)2004,85-90

RISCO, C. et al., Electrokinetic Remediation of Soils Polluted with Pesticides: Flushing and Fence Technologies [en línea] (tesis). (Doctoral) American Society of Civil Engineers, Reston, VA, España. 2016. pp. 20. [Consulta: 20 marzo 2019]. Disponible en: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/9780784480168.021>.

TARRAS-WAHLBERG, «Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango river basin, Southern Ecuador. *The Science of Total Environment* (in press), Cambridge, » 2001. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11669272>

TULSMA, Texto Unificado de Legislación secundaria del Ministerio del Ambiente: Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para suelos contaminados. Anexo 2 del Libro VI [en línea]. Acuerdo ministerial 097A. Ecuador. 2015. pp. 22. Disponible en: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu112181.pdf>.

PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE (UNEP), » 2006. [En línea]. Available: http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/submissions/Submis_GOV_ECUADOR.pdf.

URBANO, G.et al. Caracterización electroquímica de suelos contaminados por residuos mineros (jales). En XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, México D.F., México. Recuperado de http://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_RecCorr/maria_veloz/SMEQ158.pdf (abril, 2019).

VALLS, M. Y DE LORENZO, V. Explotan the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews*, 26(4), 2002,327-338

VALDIVIESO, A. Y REYES, J. Flotación de calcopirita, piritita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos. En X Simposio sobre Procesamiento de Minerales. Chillán, Chile: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.8(1),2009,1-29

VAZIRI ND, GONICK HC. Cardiovascular effects of lead exposure. *Indian J Med Res.* 2008; 128:426-431.

VOLKE, T, VELASCO, J& DE LA ROSA, D, Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación [en línea]. México DF: Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat), 2005. [Consulta: 20 febrero 2019]. Disponible en: www.ine.gob.mx.

VOLKE, VELASCO TREJO, Tecnologías de remediación para suelos contaminados [en línea]. México DF: s.n., 2002. [Consulta: 10 mayo 2019]. ISBN 968-817-557-9. Disponible en: www.ine.gob.mx.

WANI AA, ARA A, USMANI JA. Lead toxicity: a review. *Interdiscip Toxicol.* 2015; 8:55-64.

WHO, Environmental Health Criteria, Geneva, World Health Organization, 188 pp., 1995.
<http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/>

ANEXOS

Anexo A: Normativas ambientales ecuatorianas aplicables TULSMA.

En la Tabla A1 se expresa los límites máximos permisibles estipulados por Texto Unificado de Legislación Secundaria del ministerio del Ambiente (TULSMA), en el Anexo 2 del libro VI: norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.

Tabla A1: Anexo 2, criterios para remediación de suelos contaminados.

Metal	Unidades	T1	T2 (uso del suelo)			
			Residencial	Comercial	Industrial	Agrícola
Conductividad	uS/cm	200	200	400	400	200
pH	-	6-8	6-8	6-8	6-8	6-8
Cadmio	mg/kg	0.5	4	10	10	2
Níquel	mg/kg	19	100	100	50	50
Plomo	mg/kg	19	140	150	150	60
Mercurio	mg/kg	0.1	1	10	10	0.8
Arsénico	mg/kg	12	12	12	12	12
Cobre	mg/kg	25	63	91	91	63
Cianuro libre	mg/kg	0.9	0.9	8	8	0.9
Molibdeno	mg/kg	5	5	40	40	5
Cromo VI	mg/kg	0.4	0.4	1.4	1.4	0.4

Realizado por: Andrés Ramos, 2019, Criterios de calidad (T1), Criterios de remediación (T2) para metales pesados Cd, Ni, Pb, Hg As, Cu, CN, Mo, Cr VI en relave minero.

Fuente: (TULSMA, 2015, p.16-17).

ANEXOS

Anexo B: Caracterización de la muestra de relave minero.

FICHA TÉCNICA #1					
Título de ensayo		Caracterización física de la muestra			
Objetivo		Determinar el tamaño de partícula			
Numero de ensayo		ECF-1			
Tipo de ensayo		Análisis granulométrico			
Tipo de muestra		Muestra de relave minero			
Tamaño malla	Tamaño (µm)	Peso retenido (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	% Pasado acumulado
20	841	1.30	0.52	0.52	99.48
30	595	0.20	0.08	0.060	99.40
40	420	0.10	0.04	0.64	99.36
50	297	0.30	0.12	0.76	99.24
60	250	0.10	0.04	0.80	99.20
70	210	0.10	0.04	0.84	99.16
80	177	2.60	1.04	1.88	98.12
100	149	10.70	4.28	6.16	93.84
150	105	34.60	13.84	20	80
200	74	43.30	17.32	37.32	62.68
270	53	66.90	26.76	64.08	35.92
325	44	52.50	21	85.08	14.92
400	37	13.20	5.28	90.36	9.64
<400	0	24.10	9.64	100	0.00
Alimentación recalculada		250	100,00		

Ejemplo de cálculo (ensayo ECF-1)

Porcentaje de peso retenido

$$\%Pr = \frac{Wr}{Ar} \times 100\%$$

$$\%Pr = \frac{10.70}{250} \times 100\%$$

$$\%Pr = 4.28$$

Donde:

% Pr = Porcentaje de peso retenido (%)

Ar = Alimentación recalculada (g)

Pr = Peso retenido (g)

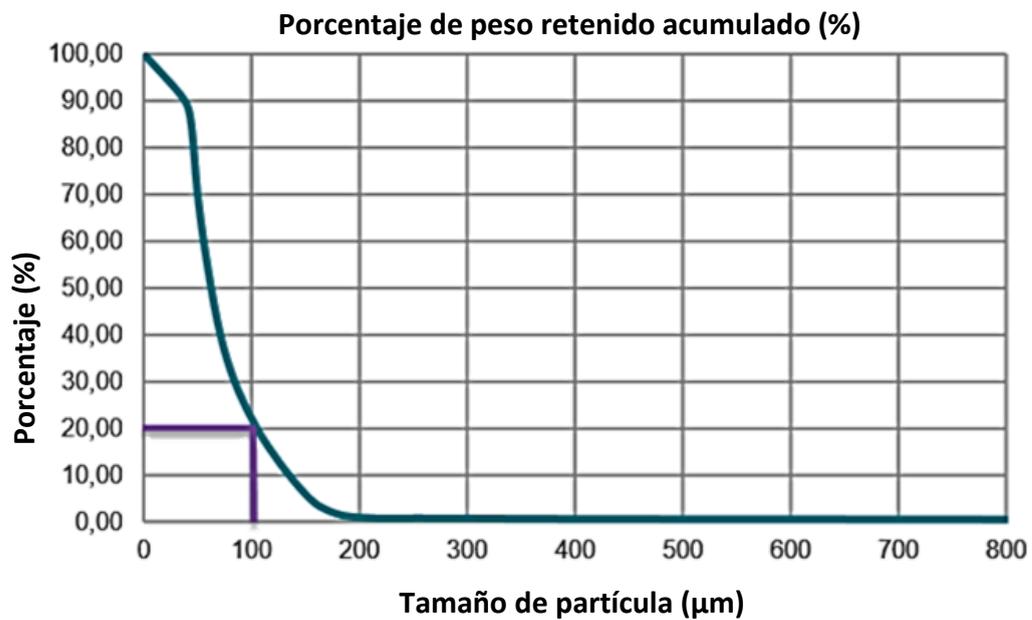
Porcentaje de peso retenido acumulado

$$\%Pra = \%Pr_{a \text{ malla anterior}} + \%Pr_{a \text{ malla actual}}$$

$$\%Pra = 1.04 + 4.28 \rightarrow \%Pra = 6.16$$

Donde:

%Pra = Porcentaje de peso retenido acumulado (%)



FICHA TÉCNICA # 2	
Título de ensayo	Caracterización físico-química de la muestra.
Objetivo	Determinar el pH y la conductividad eléctrica CE.
Numero de ensayo	ECFQ-2
Tipo de ensayo	Determinación del pH y la conductividad eléctrica CE.
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Condiciones de operación

Cantidad de muestra procesada (g)	10
Volumen de agua empleado (mL)	25
Tiempo de agitación (min)	30
Tiempo de reposo (min)	60

Resultados obtenidos de los ensayos

Tipo de muestra	No. Muestra	Valor de pH
Relave minero	1	7.80
	2	8.00
	3	7.95
	PROM	7.92

Tipo de muestra	No. Muestra	Valor de CE (µS/cm)
Relave minero	1	59.4
	2	58.1
	3	56.8
	PROM	58.10

FICHA TÉCNICA # 3	
Título de ensayo	Caracterización química elemental inicial de la muestra.
Objetivo	Determinar la composición química elemental de la muestra
Numero de ensayo	ECQE-3
Tipo de ensayo	Fluorescencia de rayos X
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Resultados obtenidos de los ensayos

Elemento	Contenido del elemento en la muestra de relave (%)	Óxidos	Contenido (%)
Na	0.33	Na ₂ O	0.44
Mg	1.78	MgO	2.96
Al	3.93	Al ₂ O ₃	7.24
Si	21.24	SiO ₂	45.44
P	0.04	P ₂ O ₅	0.10
K	0.45	K ₂ O	0.54
Ca	4.12	CaO	5.76
Ti	0.55	TiO ₂	0.92
Mn	0.15	Mn ₂ O ₃	0.21
Fe	9.42	Fe ₂ O ₃	13.47
S	1.03		

ANEXOS

Anexo C: Diseño del proceso experimental y las condiciones iniciales de operación, aplicados al tratamiento electrocinético.

FICHA TÉCNICA # 4	
Título de ensayo	Diseño e implementación del sistema experimental
Objetivo	Preparar una solución de ácido acético 0,1 M para utilizarse en el tratamiento
Numero de ensayo	EDE-4
Tipo de ensayo	Cálculos de soluciones electrolíticas (CH₃COOH 0,1 M)
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Condiciones de operación

Ácido acético glacial	CH ₃ COOH
Concentración	99,7 %
Masa molar (mM)	60,05 g/mol
Densidad (ρ)	1,05 g/cm ³

Cálculo acético glacial (CH₃COOH)

$$M = \frac{1.05g \text{ CH}_3\text{COOH}}{\text{mL CH}_3\text{COOH}} \times \frac{99.7g \text{ CH}_3\text{COOH}}{100g \text{ CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1\text{mol CH}_3\text{COOH}}{60.05g \text{ CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1000\text{mL CH}_3\text{COOH}}{1L \text{ CH}_3\text{COOH}}$$

$$M = 17.34 \frac{\text{mol}}{L} \text{CH}_3\text{COOH}$$

Donde:

M = Molaridad

g = gramos

L = Litros

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0.1M \times 1000\text{mL}}{17.34M} = 5.73\text{mL CH}_3\text{COOH} \rightarrow 1000\text{mL agua destilada}$$

Donde:

V = Volumen

C = Concentración

mL = Mililitros

FICHA TÉCNICA # 5	
Título de ensayo	Diseño e implementación del sistema experimental
Objetivo	Preparar (FeSO ₄ 0,1 M) a utilizarse en el proceso de electroremediación
Numero de ensayo	EDE-5
Tipo de ensayo	Cálculos de la solución humectante (FeSO₄ 0,1 M)
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Condiciones de operación

Sulfato de hierro hepta-hidratado	FeSO ₄ ×7H ₂ O
Concentración	99 %
Masa molar (mM)	277,9 g/mol
Densidad (ρ)	~

Cálculo de Sulfato de hierro hepta-hidratado (FeSO₄*7H₂O)

$$gFeSO_4 \times 7H_2O_{99\%} = V \times M \times \frac{Peso\ inicial}{1000}$$

$$gFeSO_4 \times 7H_2O_{99\%} = 1000mL \times 0.1M \times \frac{277.9\ g/mol}{1000} = 27.79$$

$$FeSO_4 \times 7H_2O_{99\%} = 27.79 = \frac{100gFeSO_4 \times 7H_2O}{99gFeSO_4 \times 7H_2O} = 1.00 \times 27.79$$

$$gFeSO_4 \times 7H_2O_{99\%} = 28.07 \rightarrow 1000mL\ agua\ destilada$$

Donde:

M = Molaridad

g = gramo

L = Litros

FICHA TÉCNICA # 6	
Título de ensayo	Diseño e implementación del sistema experimental
Objetivo	Plantear las condiciones experimentales iniciales de operación
Numero de ensayo	EDE-6
Tipo de ensayo	Diseño experimental
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Detalle de las condiciones operacionales iniciales con las que se trabajó para determinar el potencial óptimo de operación.

Trat.	Tiempo de Humect.	Distancia entre electrodos	Tiempo de tratamiento	Tipo de electrolito	Tipo de agente humectante	V	A	Material
T1	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Grafito
T1	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Grafito
T1	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Grafito
T2	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Grafito
T2	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Grafito
T2	5 horas	15 cm	24 horas	Ac. Acético (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Grafito
T3	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Acero cromado
T3	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Acero cromado
T3	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	1 A	Acero cromado
T4	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Acero cromado
T4	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Acero cromado
T4	5 horas	15 cm	24 horas	Vinagre (+;-)	FeSO ₄ 0.1 M	45v	2 A	Acero cromado

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

Nota: Los tratamientos se realizaron por triplicado.

ANEXOS

Anexo D: Resultados de los análisis de electroremediación aplicados a la muestra de relave minero.

FICHA TÉCNICA # 7	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Determinar la concentración de Pb y Hg, después del tratamiento electrocinético.
Numero de ensayo	EEMP-7
Tipo de ensayo	Análisis de la concentración de Pb y Hg por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ISP).
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Resultados obtenidos de los ensayos

Tratamiento		[Pb] mg/Kg		[Hg] mg/Kg		Voltaje (V)	Amperaje (A)
		inicial	final	inicial	final		
1amp-grafito	T1	1826.07	1021.44	0.091	0.059	45	1
	T1	1826.07	1028.05	0.091	0.066		
	T1	1826.07	1022.66	0.091	0.061		
	T1-Promedio	1826.07	1024.05	0.091	0.062		
2amp-grafito	T2	1826.07	881.59	0.091	0.052	45	2
	T2	1826.07	890.62	0.091	0.062		
	T2	1826.07	883.81	0.091	0.051		
	T2-Promedio	1826.07	885.34	0.091	0.055		
1amp-acero	T3	1826.07	1280.73	0.091	0.075	45	1
	T3	1826.07	1269.52	0.091	0.085		
	T3	1826.07	1276.01	0.091	0.08		
	T3-Promedio	1826.07	1275.42	0.091	0.08		
2amp-acero	T4	1826.07	1121.72	0.091	0.068	45	2
	T4	1826.07	1129.48	0.091	0.072		
	T4	1826.07	1122.51	0.091	0.073		
	T4-Promedio	1826.07	1124.57	0.091	0.071		

FICHA TÉCNICA # 8	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del plomo en el cátodo
Numero de ensayo	EVE-8
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Pb
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Resultados obtenidos en el ensayo

[Pb] (mg/L) CÁTODO					
No. Alícuota	Tiempo (h)	[Pb] (mg/L)	V (mL)	Pb total (mg)	Velocidad Pb (mg Pb/L*h)
1	2	2.51	95	0.24	1.26
2	4	1.26	95	0.12	0.32
3	8	0.58	95	0.06	0.07
4	10	3.05	95	0.29	0.31
5	14	2.79	95	0.27	0.20
6	17	1.47	95	0.14	0.09
7	20	0.25	95	0.02	0.01
8	22	0.18	95	0.02	0.01
9	24	0.12	95	0.01	0.01
Total / promedio				1.16	0.25

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

FICHA TÉCNICA # 9	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del plomo en el ánodo
Numero de ensayo	EVE-9
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Pb
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Resultados obtenidos en el ensayo

[Pb] (mg/L) ÁNODO					
No. Alícuota	Tiempo (h)	[Pb] (mg/L)	V (mL)	Pb total (mg)	Velocidad Pb (mg Pb/L*h)
1	2	4.68	95	0.44	2.34
2	4	6.81	95	0.65	1.70
3	8	4.25	95	0.40	0.53
4	10	1.76	95	0.17	0.18
5	14	1.25	95	0.12	0.09
6	17	1.75	95	0.17	0.10
7	20	1.04	95	0.10	0.05
8	22	0.97	95	0.09	0.04
9	24	0.81	95	0.08	0.03
Total / promedio				2.22	0.56

Realizado por: Andrés Ramos, 2019

FICHA TÉCNICA # 10	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero.
Objetivo	Determinar la masa acumulada del plomo en los pozos.
Numero de ensayo	EDMP-10
Tipo de ensayo	Masa acumulada de plomo en ánodo y cátodo
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Resultados obtenidos en el ensayo

Masa acumulada de Plomo		
Tiempo (h)	Pozo Anódico (mg Pb)	Pozo catódico (mg Pb)
2	0.44	0.24
4	0.65	0.12
8	0.40	0.06
10	0.17	0.29
14	0.12	0.27
17	0.17	0.14
20	0.10	0.02
22	0.09	0.02
24	0.08	0.01
Total	2.22	1.16

Realizado por: Andrés Ramos, 2019.

ANEXO

FICHA TÉCNICA # 11	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Realizar los balances de masa de plomo y mercurio en el sistema.
Numero de ensayo	CBM-11
Tipo de ensayo	Balances de masa de plomo y mercurio en el sistema.
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

Condiciones de operación

Plomo y Mercurio		
Parámetro	valor	unidad
Dimensiones de la celda	15x10x8	cm
Volumen de la celda	1200	cm ³
Volumen ocupado por la muestra	600	cm ³
Volumen de los pozos	95	mL
Peso total de la muestra	600	g
[Pb] inicial	406	ppm
[Hg] inicial	250	ppm

MASA DE PLOMO MIGRADA EN EL PROCESO

Masa inicial de plomo en toda la celda.

Peso: 600g

$$m_{pb} = 0.6kg \times 1826 \frac{mg}{kg} = 1095.6 mg_{pb}$$

Región anódica de mayor concentración en la celda.

Distancia: 0 a 3 cm

Volumen ocupado: 90 cm³

Peso: 120 g

$$m_{pb} = 0.12kg \times 1770.83 \frac{mg}{kg} = 212.49 mg_{pb}$$

Zona intermedia de menor concentración en la celda

Distancia: 3 a 12cm

Volumen: 270cm³

Masa: 360g

$$m_{pb} = 0.36kg \times 885.34 \frac{mg}{kg} = 318.249 mg_{pb}$$

Región catódica de menor concentración en la celda.

Distancia: 12 a 15cm

Volumen ocupado: 90cm³

Peso: 120g

$$m_{Pb} = 0.12kg \times 920.54 \frac{mg}{kg} = 110.46 mg_{Pb}$$

Masa de plomo acumulada en el ánodo

Volumen: 95cm³ → 0.9095 L

$$m_{Pb} = 0.95L \times 23.32 \frac{mg}{L} = 2.22mg_{Pb}$$

Masa de plomo acumulada en el cátodo

Volumen: 95cm³ → 0.9095 L

$$m_{Pb} = 0.95L \times 12.21 \frac{mg}{L} = 1.16mg_{Pb}$$

MASA DE MERCURIO MIGRADA EN EL PROCESO

Masa inicial de mercurio en toda la celda.

Peso: 600g

$$m_{Hg} = 0.6kg \times 0.091 \frac{mg}{kg} = 0.055 mg_{Hg}$$

Región anódica de mayor concentración en la celda.

Distancia: 0 a 3cm

Volumen ocupado: 90 cm³

Peso: 120 g

$$m_{Hg} = 0.12kg \times 0.085 \frac{mg}{kg} = 0.01 mg_{Hg}$$

Zona intermedia de menor concentración en la celda

Distancia: 3 a 12cm

Volumen: 270cm³

Masa: 360g

$$m_{Hg} = 0.36kg \times 0.055 \frac{mg}{kg} = 0.02 mg_{Hg}$$

Región catódica de menor concentración en la celda.

Distancia: 12 a 15cm

Volumen ocupado: 90cm³

Masa: 120g

$$m_{Hg} = 0.12kg \times 0.061 \frac{mg}{kg} = 0.0077 mg_{Hg}$$

ANEXO

FICHA TÉCNICA # 17	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Determinar el pH y la densidad de corriente en el proceso de electroremediación
Numero de ensayo	EPF-18
Tipo de ensayo	Análisis de pH y densidad del T2 (2 amp-grafito)
Tipo de muestra	Muestra de relave minero

H(h)	Voltaje (V)	Amperaje (A)	Densidad de carga (mA/cm²)	pH pozo	pH pozo
0		2	26.67	3,415	1,984
2	45	2	26.67	3,361	1,948
4	45	2	26.67	3,399	1,976
6	45	2	26.67	3,412	1,964
8	45	2	26.67	3,202	2,009
10	45	2	26.67	3,150	2,041
12	45	2	26.67	3,004	2,028
14	45	2	26.67	2,978	2,112
16	45	2	26.67	2,818	2,108
18	45	2	26.67	2,871	2,008
20	45	2	26.67	2,724	2,138
22	45	2	26.67	2,678	2,048
24	45	2	26.67	2,631	2,188

ANEXOS

Anexo E: Galería Fotográfica

FICHA FOTOGRÁFICA #12	
Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de relave minero
Objetivo	Elaborar una galería fotográfica descriptiva de todo el proceso de investigación
Número de ensayo	EGF-12
Tipo de ensayo	Descripción fotográfica del proceso de electroremediación
Tipo de muestra	Muestra de relave minero



Planta de beneficio "La López" Ponce Enriquez-Azuay Sector la López



Selección de zona de muestreo: relave minero



Toma de muestra



Zona de muestreo: relave minero



Empaquetado y rotulado de muestras



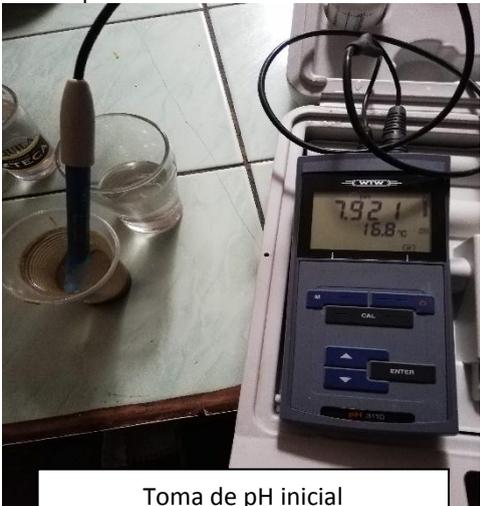
Empaquetado de muestras para transporte



Caracterización físico-química:



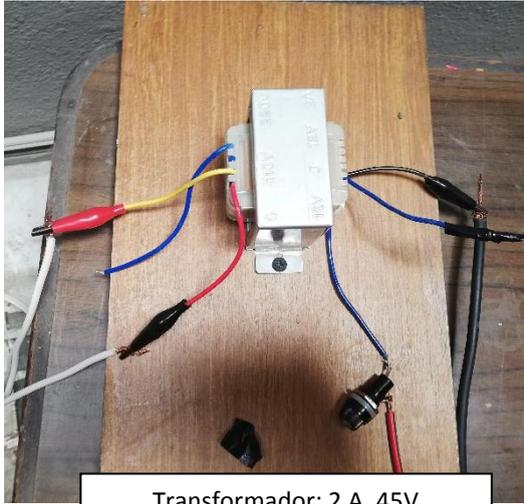
Caracterización físico-química
Toma de pH



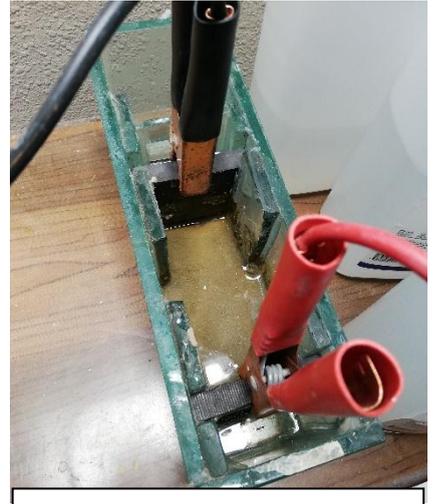
Toma de pH inicial



Toma de pH final



Transformador: 2 A, 45V



Conductores



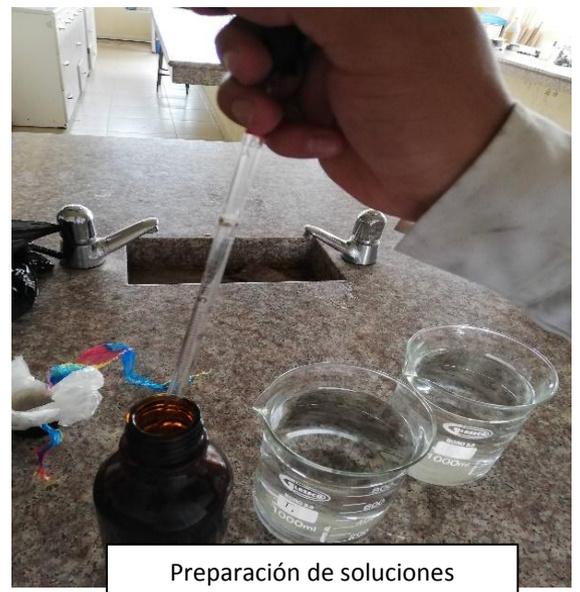
Celda de electroremediación.
Capacidad de 1200cm³



Electrodo de grafito.
Dimensiones: 10x8x1.5



Preparación de soluciones



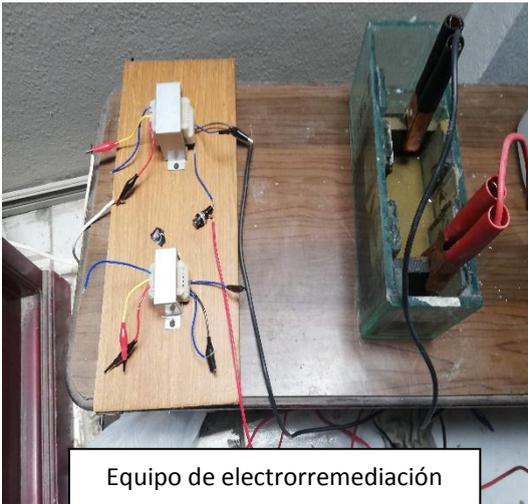
Preparación de soluciones



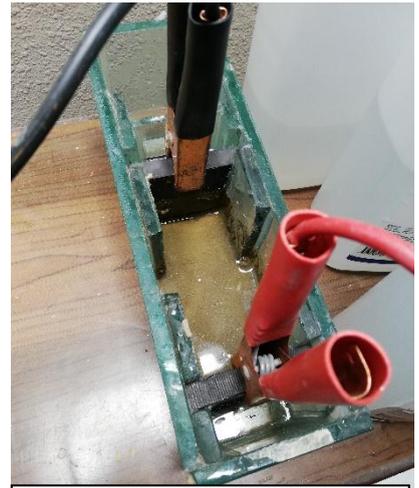
Solución de Sulfato ferroso



Soluciones a utilizar en el proceso de electroremediación



Equipo de electroremediación



Electroremediación:
2 amperios, grafito



Equipo en funcionamiento



Electroremediación:
2 amperios, acero cromado