



**Dirección de Investigación en Residuos y Sitios Contaminados
Subdirección de Investigación en Sitios Contaminados y Sustancias Tóxicas**

INFORME ANUAL DE ACTIVIDADES 2005

***“EVALUACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE
REMEDIACIÓN PARA SUELOS
CONTAMINADOS CON METALES. Etapa II”***

DICIEMBRE DE 2005

CRÉDITOS

Elaboró:

M. en B. Juan Antonio Velasco Trejo

Jefe de Departamento de Tecnologías para la Evaluación de Sitios Contaminados

Ing. David Alejandro de la Rosa Pérez

Jefe de Departamento de Investigación Aplicada a Sustancias Tóxicas

M. en B. Martha Elena Ramírez Islas

Subdirectora de Investigación en Sitios Contaminados y Sustancias Tóxicas

Dra. Tania Volke Sepúlveda

Revisión:

M. en I. Gustavo Solórzano Ochoa

Director de Investigación en Residuos y Sitios Contaminados

RESUMEN EJECUTIVO

En el presente informe se presentan los resultados de la segunda fase del proyecto “Evaluación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales”. En la primera fase se seleccionó un sitio de estudio en la zona minera del poblado de Huatla localizada en el municipio de Tlalquitenango estado de Morelos. Durante esta etapa se tomó la decisión de enfocar el estudio al tratamiento de jales debido a la abundancia de estos residuos y al riesgo que pudieran ocasionar al ambiente y a la salud humana. El material estudiado registró altas concentraciones totales de As (139 mg/kg) y Pb (2298 mg/kg), el plomo soluble (5.3 mg/L), fue el único metal que rebasó la concentración máxima permitida en lixiviados (5.0 mg/L). Se compararon cinco alternativas tecnológicas: (i) separación física; (ii) lavado; (iii) remediación electrocinética; (iv) solidificación/estabilización (S/E); y, (v) biorremediación en un biorreactor.

En esta segunda fase se presentan los resultados sobre la continuación de los tratamientos por electroremediación y biorremediación en biorreactor.

En el tratamiento electroquímico se evaluó el efecto de la intensidad de corriente y la distancia de los electrodos sobre la eficiencia de remoción de Pb, los resultados mostraron que esta técnica es viable para remover metales a una remoción máxima de Pb del 13.6% en 24 hrs aplicando una intensidad de corriente de 3.0 mA/cm² y 16 cm de separación entre electrodos. Para aumentar la eficiencia de remoción será necesario evaluar un mayor tiempo de tratamiento de los residuos, así como el límite de separación entre los electrodos para encontrar la mejor forma de escalar el sistema

La remoción de Pb empleando bacterias sulfato reductoras es una alternativa factible para tratar metales obtenidos mediante una técnica de extracción, como lavado. En este proyecto fueron evaluados diferentes tipos de reactores empleando dos fuentes de carbono, etanol y celulosa (papel). Se evaluó la remoción de Pb en un reactor continuo tipo RAFA con etanol como fuente de carbono durante 500 días, se obtuvo una eficiencia del 99% a una velocidad de remoción de 45 mg Pb / L-día, con un tiempo de residencia de 4 días.

La producción de sulfuro para la precipitación de metales empleando celulosa (papel) como fuente de carbono en un reactor tanque agitado, fue una alternativa factible, sin embargo, su eficiencia de producción en forma continua fue de 180 mg/L con un tiempo de residencia de 8 días, el cual es menor en comparación con el empleo de etanol como fuente de carbono en el cual se obtuvo hasta 250 mg/L con un tiempo de residencia de 4 días.

Para aprovechar la producción de biogas en estos sistemas biológicos se evaluó la remoción de metales empleando un sistema en lote. En este sistema se obtuvo biogas durante 9 días con una concentración de H₂S del 30%, el cual se utilizó para precipitar Cu burbujeando a un flujo de 75 ml/ hr durante 24 hrs, obteniéndose una eficiencia de remoción del 63%.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	5
2.	ANTECEDENTES: PRIMERA ETAPA	6
2.1.	<i>Selección del sitio de estudio</i>	6
2.2.	<i>Características fisicoquímicas de la muestra</i>	6
2.3.	<i>Tecnologías evaluadas</i>	7
2.3.1.	Separación física.....	7
2.3.2.	Lavado.....	8
2.3.3.	Remediación electrocinética	9
2.3.4.	Solidificación/Estabilización (S/E).....	9
2.3.5.	Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras	10
2.4.	<i>Conclusiones</i>	10
3.	JUSTIFICACIÓN	11
4.	OBJETIVOS	11
4.1.	<i>Objetivo general</i>	11
4.2.	<i>Objetivos específicos</i>	11
4.2.1.	Primera etapa (2004 - 2005).....	11
4.2.2.	Segunda etapa (2005).....	12
4.2.3.	Tercera etapa (2006).....	12
5.	METODOLOGIA	13
5.1.	<i>Tecnologías</i>	13
5.1.1.	Remediación electrocinética (electrorremediación).....	13
5.1.2.	Biorremediación (biorreactores).....	15
5.2.	<i>Métodos Analíticos</i>	17
6.	RESULTADOS	19
6.1.	<i>Remediación electrocinética (electrorremediación)</i>	19
6.2.	<i>Biorremediación (biorreactores)</i>	22
6.2.1.	Precipitación de plomo	22
6.2.2.	Precipitación de Cu	29
7.	CONCLUSIONES	34
8.	PERSPECTIVAS	34
9.	REFERENCIAS	35

1. INTRODUCCIÓN

En México, como consecuencia del desarrollo industrial, se registra una creciente y preocupante contaminación ambiental, sobre todo a raíz de varios siglos de actividad minera y, desde hace décadas, por la intensa explotación petrolera. La industria minera es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, la cual, es mayoritariamente metálica y se dedica principalmente a la producción de Cu, Zn, Ag y Pb. Desafortunadamente, esta actividad tiene un alto impacto ambiental, ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua. Debido al procesamiento de los recursos minerales, se han producido grandes cantidades de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han generado una gran cantidad de sitios contaminados a lo largo de todo el país.

Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el estado de Morelos en donde, por varias décadas, se explotó principalmente Ag, Pb y Zn. Los distritos mineros más explotados en el estado, por sus contenidos de minerales metálicos, se ubican en el municipio de Tlaquiltenango. Durante los siglos XVIII y XIX, en la región se explotaron alrededor de seis minas, de manera intermitente. En los años 50, la compañía "Exploradora de Minas S.A." explotó cuatro minas de la zona. Todas estas minas, actualmente no están en operación y se localizan dentro de una zona clasificada como *Reserva de la Biosfera*, por lo que es difícil que vuelvan a ser explotadas. Un ejemplo particular de esta problemática, se encuentra en la comunidad de Huautla, en donde, además de la riqueza natural en minerales azufrados de Pb y Ag en la zona, se estima que existen alrededor de 780 mil toneladas de residuos en los cuales el principal contaminante es el plomo, además de otra cantidad de material no procesado rico en Pb, Cd y Mn (SEMARNAP, 2000). Estos materiales se encuentran dispuestos a la intemperie y al borde de una serie de pequeños arroyos que forman el *Arroyo Grande* que desemboca en el Río Amacuzac.

El tratamiento de residuos y la remediación de sitios contaminados con metales, puede realizarse a través de métodos fisicoquímicos, térmicos y/o biológicos. La efectividad de un método depende del conocimiento de los factores hidrológicos y geológicos del sitio, de la solubilidad y especiación de los metales, de los procesos de atenuación, inmovilización o migración. El costo y el tiempo de tratamiento o remediación de un sitio son los principales factores a considerar para elegir un método de tratamiento para un contaminante y un sitio en particular

El presente informe es parte de un estudio integral que tiene como objetivo evaluar el uso de diferentes tecnologías para la remediación de suelos contaminados con metales, con el fin de generar información para la toma de decisiones en materia de restauración de suelos.

2. ANTECEDENTES: PRIMERA ETAPA

2.1. Selección del sitio de estudio

El sitio de estudio seleccionado al inicio del proyecto, fue una zona minera del poblado de Huatla localizada en el municipio de Tlalquilenango estado de Morelos. Este poblado fue importante debido a la explotación minera, principalmente de plata, plomo y zinc, desde el siglo XVI hasta 1988. Sin embargo durante el proceso de extracción se generaron grandes cantidades de residuos (colas de flotación) y de material no procesado rico en Pb, Cd y Mn solubles, que se encuentran dispuestos a la intemperie y al borde del Arroyo Chico.

Se seleccionó el sitio como región de estudio, debido a varias ventajas detectadas:

- Fácil acceso a la zona por vía terrestre: mina abandonada.
- El sitio resultó adecuado para la obtención de muestras de suelos y residuos con plomo.
- Disponibilidad de las cantidades requeridas de muestras de suelos y residuos, durante el periodo del estudio (3 años).
- Antecedentes y disponibilidad a información relativa a la zona contaminada.

Después de realizar el diagnóstico acerca del estado actual del sitio contaminado se tomó la decisión de enfocar el estudio al tratamiento de jales debido a la abundancia de estos residuos y al riesgo que pudieran ocasionar al ambiente y a la salud humana.

2.2. Características fisicoquímicas de la muestra

En las Tablas 1 y 2 se presentan las características fisicoquímicas y los resultados del análisis químico cuantitativo, respectivamente:

Tabla 1. Características fisicoquímicas de la muestra en estudio (jales)

Variable	Promedio (\pm DS)^a
Densidad aparente (g/cm ³)	1.33 (\pm 0.02)
CIC (Cmol ⁽⁺⁾ /kg)	30.13 (\pm 0.23)
pH	8.20 (\pm 0.04)

^a Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Se muestran valores promedio \pm DS.

^b Cmol⁽⁺⁾/kg: centimoles de carga positiva por kilogramo de suelo (equivalente a meq/100 g)

El material registró altas concentraciones totales de As (139 mg/kg) y Pb (2298 mg/kg). El plomo soluble (5.3 mg/L), extraído por PECT, fue el único metal que rebasó la concentración máxima permitida en lixiviados (5.0 mg/L), que le infiere características de peligrosidad a un residuo (NOM-052-ECOL-93).

Tabla 2. Contenido de metales totales y solubles (extraídos por el método PECT y con agua meteórica) en la muestra de estudio.

Elemento	CMP (mg/L) ^a	LMP (mg/kg) ^b		Total (mg/kg) ^c	Concentración	
		Res	Ind		Soluble (mg/L) ^d	Soluble (mg/L) ^e
As	5.0	20	40	139.2 ± 14.9	<LD	0.45
Be	-	-	-	4.2 ± 0.8	0.01 ± 0.01	<LD
Cd	1.0	20	100	10.3 ± 4.2	0.17 ± 0.03	<LD
Cr	5.0	375	750	14.6 ± 5.0	<LD	<LD
Ni	5.0	150	700	3.7 ± 1.3	0.02 ± 0.01	0.60
Pb	5.0	200	1500	2297.9 ± 833.2	5.29 ± 2.89	2.00
Se	-	20	100	< LD	0.05 ± 0.00	0.10
Tl	-	-	-	< LD	<LD	<LD
V	-	-	-	308.0	0.08 ± 0.05	0.25
Ag	5.0	-	-	12.1 ± 16.2	<LD	-
Hg	0.2	20	100	0.8 ± 0.3	<LD	-

^a Concentración máxima permitida en lixiviados, de acuerdo con lo establecido en la NOM-052-ECOL-93

^b Límites máximos permisibles de metales totales en suelos (criterios interinos PROFEPA)

^c El material se preparó a -10 mallas (-2 mm). Se muestran valores promedio ± DS

^d Los metales solubles fueron extraídos de acuerdo al método PECT (NOM-053-SEMARNAT-1993)

^e Los metales solubles fueron extraídos con agua meteórica (mezcla 1:10 jales:agua, pH = 5)

2.3. Tecnologías evaluadas

Se compararon cinco alternativas tecnológicas para el tratamiento del material contaminado con metales: (i) separación física; (ii) lavado; (iii) remediación electrocinética; (iv) solidificación/estabilización (S/E); y, (v) biorremediación en un biorreactor.

2.3.1. Separación física

Los jales presentaron un patrón de distribución por tamaño de partícula, en el cual se determinó que las partículas menores a 45 µm fueron predominantes (44.2%), y en las que se encontró más del 50% en peso de cada uno de los metales (tabla 3). La separación permite la concentración de los contaminantes en un volumen menor de material. Este resultado indica la factibilidad de un proceso de separación física como alternativa para el pre-tratamiento del material.

Tabla 3. Concentraciones de As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb y V en las fracciones con diferente tamaño de partícula y balance metalúrgico del análisis granulométrico^a.

Tamaño de partícula (μm)	Fracción recuperada (%)	Concentración (mg/kg)						Distribución (%)					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	V	As	Cd	Cr	Ni	Pb	V
420	4.6	90	12.0	23.0	6.0	1426	201	2.5	4.0	4.0	3.7	3.6	2.4
230	8.4	67	7.0	49.0	5.0	699	174	3.4	4.2	15.4	5.6	3.2	3.7
140	12.0	70	7.0	11.0	5.0	646	189	5.0	6.0	4.9	8.0	4.2	5.7
100	13.5	83	9.0	13.0	4.0	880	226	6.6	8.7	6.5	7.2	6.5	7.7
70	7.0	108	10.0	15.0	4.0	1192	292	4.5	5.0	3.9	3.7	4.5	5.2
60	10.4	144	12.0	24.0	5.0	1598	357	8.9	8.9	9.3	6.9	9.1	9.4
45	44.2	263	20.0	34.0	11.0	2850	590	69.2	63.2	56.0	64.9	68.9	66.0
LEY CALCULADA ^b		168	14.0	26.8	7.5	1828	395						
LEY ANALIZADA ^b		181	7.0	20.0	6.5	2200	308						

^a El balance metalúrgico y los análisis de cada fracción fueron realizados por el COREMI.

^b Las leyes calculada y analizada, se refieren a la concentración de metales totales calculada y analizada.

2.3.2. Lavado

Con el propósito de determinar las mejores condiciones, que permitieran transferir la mayor cantidad de plomo a un líquido de lavado, se probaron diferentes concentraciones de tres soluciones (HCl, EDTA y ácido cítrico), y se compararon con un control de agua meteórica. Las mayores velocidades de disolución de Pb, se obtuvieron durante las primeras 2 h del tratamiento, independientemente del tipo y concentración de la solución de lavado.

En la figura 1 se presenta la eficiencia de remoción de Pb por las soluciones de lavado: EDTA 0.1 M (79%) > HCl 1.0 M (70%) > ácido cítrico 0.1M (57%). Con base en lo anterior, se recomendó el empleo de soluciones de EDTA 0.1 M ó HCl 1.0 M para extraer eficientemente Pb de un material para su posterior tratamiento,

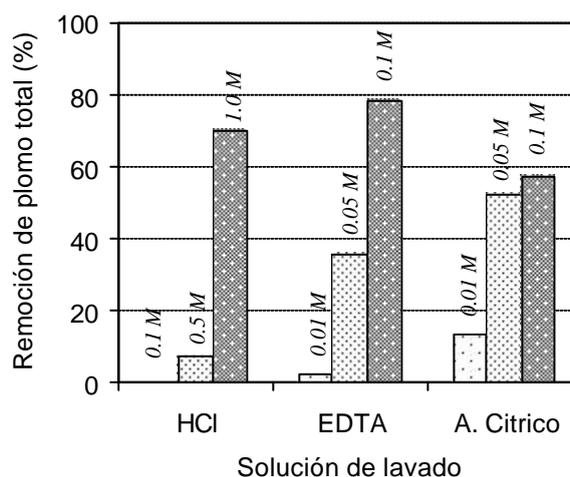


Figura 1. Eficiencia de extracción (remoción) de plomo, con respecto al contenido total del metal en los jales.

2.3.3. Remediación electrocinética

Durante la primera fase del proyecto, se realizó la caracterización del sistema. Para determinar la resistencia del material, se aplicaron 3 V de corriente, entre dos electrodos de titanio recubiertos de óxido de rutenio separados 16 cm. entre sí, cuyo espacio fue ocupado por el material. Con base en lo anterior, se determinó que con una intensidad de corriente de 7.14×10^{-2} mA/cm², y agua destilada como solución electrolítica, puede removerse hasta ~0.16 mg/L de plomo (Pb²⁺) en la solución contenida en el compartimento catódico (figura 2).

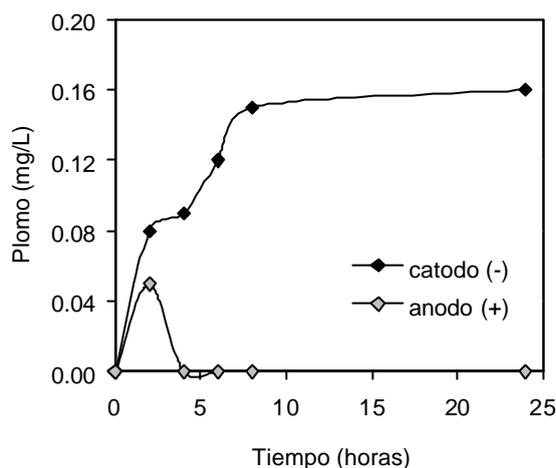


Figura 2. Series de tiempo de la concentración de plomo soluble presente en el líquido contenido en los pozos correspondientes al cátodo y ánodo.

2.3.4. Solidificación/Estabilización (S/E)

Para el desarrollo de este experimento, se utilizó cemento Pórtland tipo I como material estabilizante, por su alta disponibilidad comercial. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la lixiviación, con agua meteórica, practicada a los monolitos consolidados con diferentes proporciones de la mezcla de jales con cemento, a dos tiempos de fraguado.

Los resultados indican que una proporción de cemento de 50% y un fraguado de 96 h, es un método adecuado para estabilizar el 100% del Pb contenido en jales con características fisicoquímicas similares.

Tabla 4. Contenido de plomo soluble y pH final de las soluciones de lixiviación del material estabilizado con cemento Pórtland tipo I, en función de la cantidad de cemento en la mezcla y del tiempo de fraguado (96 y 216 h).

Cemento (%)	Pb soluble (mg/L)		Estabilización de Pb (%)		pH	
	96 h	216 h	96 h	216 h	96 h	216 h
0	0.28 ± 0.03	0.28 ± 0.03	-	-	8.2	8.2
10	0.09 ± 0.06	0.12 ± 0.03	78.4 ± 0.0	58.0 ± 9.1	8.9	9.0
30	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.02	70.0 ± 2.1	82.0 ± 6.2	9.3	9.3
50	< LD	< LD	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	11.5	11.6
100	< LD	< LD	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0	12.0	12.0

2.3.5. Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras

En el arranque del birreactor inoculado con bacterias sulfato reductoras, utilizado para tratar extractos de metales, se determinó una eficiencia de remoción de plomo soluble del 98.4%, con una eficiencia en la producción de sulfuro de 270 mg/L. Los resultados mostraron que el bioreactor, tiene la capacidad de remover eficientemente hasta 23.4 mg/L de Pb en solución (figura 3).

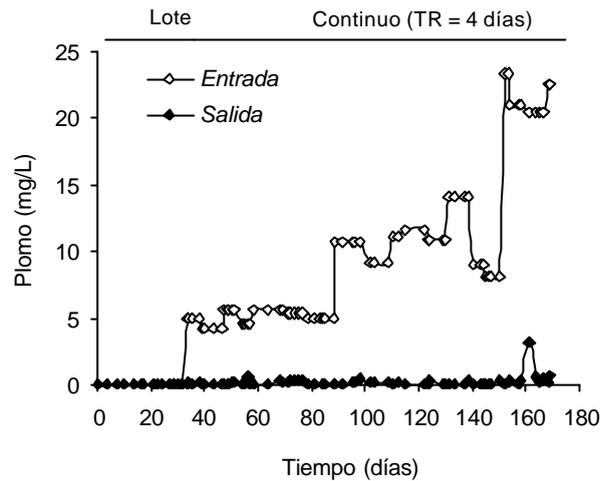


Figura 3. Serie de tiempo de la concentración de plomo soluble en la entrada y salida del biorreactor durante 170 días.

2.4. Conclusiones

Derivado de la primera fase del proyecto, se destacaron los siguientes resultados y recomendaciones preliminares: (i) por las condiciones específicas del sitio y por las del material estudiado, se sugirió que los jales no implicaban un riesgo ambiental en el sitio; (ii) lo anterior, se debía demostrar a través de estudios posteriores con los suelos y sedimentos de la zona.

3. JUSTIFICACIÓN

Como ya se mencionó, en el país existe una gran cantidad de sitios contaminados por metales pesados y residuos provenientes de la industria minera. Hasta la fecha los trabajos realizados para la recuperación y remediación de estos sitios, han sido sumamente escasos, razón por la cual es de gran importancia que instituciones de investigación evalúen y desarrollen alternativas tecnológicas, acordes a las condiciones específicas de cada sitio, que permitan su remediación a través de la remoción y/o estabilización de los contaminantes inorgánicos. Por otra parte, varias delegaciones de la SEMARNAT (Baja California Sur, Zacatecas y Sonora) localizadas en estados con problemas de contaminación de suelos por metales, han manifestado solicitud de apoyo técnico a la DGCENICA.

De esta manera, se pretende generar información científica que permita dar a conocer los tipos de tecnologías para la remediación de suelos contaminados con metales, que pueden implementarse en México de acuerdo con los factores técnicos de los métodos de tratamiento y con las características específicas del sitio de estudio. Asimismo, el personal de la DGCENICA adquirirá experiencia en el tema, a través del desarrollo de la fase experimental y de la interacción con otras instituciones gubernamentales (COREMI) logrando con esto que personal capacitado pueda participar en proyectos futuros de remediación de sitios a gran escala.

4. OBJETIVOS

4.1. *Objetivo general*

Evaluar el uso de diferentes tecnologías para la remediación de suelos contaminados con metales, así como su eficiencia en la remoción y/o estabilización de metales del suelo, con el fin de generar información para la toma de decisiones en materia de remediación de suelos.

4.2. *Objetivos específicos*

4.2.1. Primera etapa (2004 - 2005)

- Seleccionar un sitio de estudio, en base al tipo y concentración de contaminantes presentes (plomo) y a la disponibilidad de muestras.
- Seleccionar las tecnologías factibles para el tratamiento del material contaminado, en función de las características geográficas y climatológicas del sitio de estudio, así como del tipo de contaminantes y su concentración.
- Realizar pruebas de las diferentes tecnologías de remediación a nivel laboratorio, para la remoción o estabilización de metales en un tipo de suelo contaminado.
- Determinar las condiciones más eficientes de las tecnologías seleccionadas, en función del tiempo y magnitud de la remoción o estabilización de los metales a nivel laboratorio.

4.2.2. Segunda etapa (2005)

- Determinar la factibilidad técnica y económica de los tratamientos propuestos.
- Evaluar la viabilidad de las tecnologías seleccionadas para la recuperación de metales con valor económico.

4.2.3. Tercera etapa (2006)

- Seleccionar el sistema de remediación más eficiente técnica y económicamente, para su evaluación en la remediación de diferentes tipos de suelos contaminados con metales y para su verificación a una mayor escala.

5. METODOLOGIA

En la siguiente sección se describen las estrategias experimentales y los métodos analíticos que se utilizaron a nivel laboratorio en esta etapa del proyecto, con el fin de determinar las mejores condiciones que permitan un incremento en las eficiencias de remoción/estabilización de metales de las tecnologías de interés.

5.1. Tecnologías

5.1.1. Remediación electrocinética (electrorremediación)

Unidad Experimental

El tratamiento electrocinético del material contaminado con plomo, se llevó a cabo en una celda de acrílico con dimensiones internas de 20 x 14 x 12 cm (Fig. 4). La corriente directa de bajo voltaje se aplicó entre dos electrodos (10 x 14 cm) colocados en los extremos de la celda. El material a tratar se colocó entre los electrodos y 24 horas antes de aplicar la corriente se humectó (30%) con un electrolito o con agua.

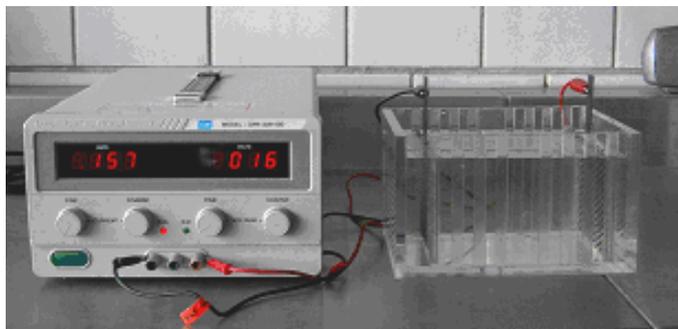


Figura 4. Sistema experimental utilizado para el tratamiento de remediación electrocinética de un material contaminado con plomo.

Diseño experimental

Con el objeto de seleccionar las mejores condiciones para aumentar la eficiencia de remoción/desorción de plomo a partir del material contaminado, se utilizaron las siguientes condiciones:

- Electrolito para humectación (30% w/w) del material: ácido acético 1M. De acuerdo con Hicks y Tondorf (1994), algunas especies químicas pueden afectar la movilidad de metales en los suelos, ya sea incrementando su solubilidad (sustancias ácidas orgánicas o inorgánicas) o disminuyéndola al formar complejos insolubles (sulfuros, carbonatos y sustancias alcalinas). En el presente estudio, se pretende remover la mayor cantidad posible de plomo, por lo que es necesario incrementar su solubilidad en la matriz de interés, por esta razón se utilizará un ácido orgánico, el cual puede ser biodegradado después del tratamiento electroquímico.

- Tiempo de humectación del material: 24 h antes del tratamiento
- Material de los electrodos: titanio recubierto con óxido de rutenio
- Tiempo de tratamiento: 24 h, con muestreos a las 0, 2, 4, 6 y 24 h
- Electrolitos: agua destilada (anolito) y ácido acético 2 M (catolito). Durante el proceso de electroremediación, el agua se disocia formando regiones con diferentes pH; en las regiones alcalinas, la solubilidad y por ende la movilidad de los metales disminuye (Virkytyte *et al.* 2002; Acar y Alshwabkeh, 1993), por lo que es recomendable utilizar un electrolito ácido que amortigüe este cambio de pH en el cátodo. El ácido orgánico se utilizará debido a que éste puede ser biodegradado después del tratamiento, además de su mayor potencial amortiguador al entrar en equilibrio con su fase disociada. El electrolito se alimentó continuamente durante el experimento a razón de 1 mL/min, al mismo tiempo se extrajo 1 mL/min del electrolito en el cátodo para evitar la saturación del medio.
- Intensidad de corriente: se evaluarán tres intensidades, 0.5, 1.5 y 3.0 mA/cm². De acuerdo con la ley de Ohm, la intensidad de corriente es función del voltaje y la resistencia del medio. La resistencia de un medio se incrementa en función de la cantidad de materia y de la distancia entre electrodos, por lo que para este diseño experimental se mantuvo constante la intensidad de corriente obteniendo como respuesta la modificación del voltaje durante los experimentos para cada prueba.
- Distancia entre electrodos: se evaluarán cuatro distancias, 4, 8, 12 y 16 cm. En diversos trabajos (Hicks y Tondorft, 1994; Jackman *et al.* 2001; Manna *et al.* 2003), se reportan distintas separaciones entre electrodos (0 - 20 cm), lo cual influye en la intensidad del campo eléctrico y por ende en la velocidad y eficiencia de la remediación.

En la Tabla 5 se resumen las variables independientes que serán modificadas con el objeto de favorecer la desorción/remoción de plomo de la matriz contaminada.

Tabla 5. Variables independientes para evaluar la desorción/remoción de plomo

Intensidad de corriente (mA/cm ²)	Distancia entre electrodos (cm)			
	4	8	12	16
0.5	4	8	12	16
1.5	4	8	12	16
3.0	4	8	12	16

A continuación se indican las variables respuesta que serán evaluadas con el fin de determinar la eficiencia de remoción/desorción de plomo por efecto de cada tratamiento:

- pH. Se cuantificará en los seis tiempos de muestreo en tres secciones del material (A, B y C) en la celda (Fig. 5).
- Plomo soluble. Se cuantificará en los seis tiempos de muestreo en tres secciones del material (A, B y C) contenido en la celda y en los compartimentos anódico y catódico (Fig. 5). El material sólido muestreado será resuspendido directamente en agua destilada y, una vez filtrado, el plomo soluble se cuantificará en el sobrenadante.

- Plomo total. Se cuantificará al inicio y al final del tratamiento en una muestra compuesta, formada con todo el material contenido en la celda.

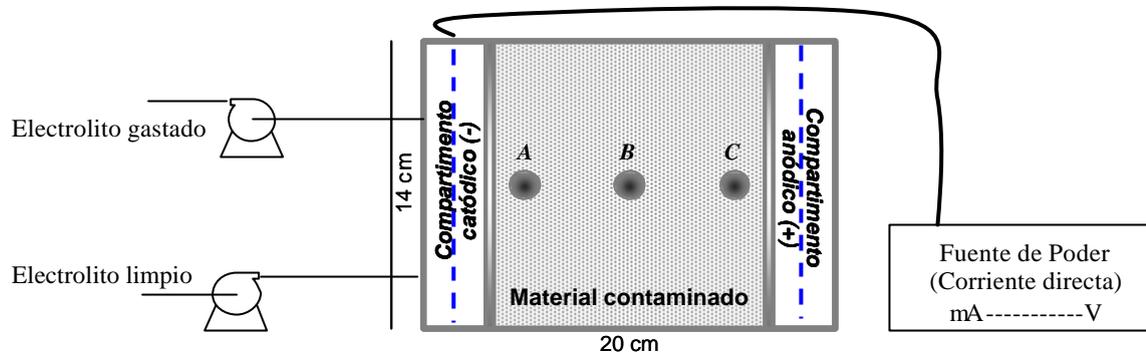


Figura 5. Esquema de la vista superior de la unidad experimental y los puntos de muestreo en el material.

5.1.2. Biorremediación (biorreactores)

Precipitación de plomo con etanol en un reactor RAFA

Para esta etapa, se utilizó un reactor anaerobio ($d_i = 15$ cm, $V = 5$ L) de flujo ascendente (RAFA) (Fig. 6), inoculado al 10%, vol/vol con un consorcio de bacterias sulfato reductoras (BSR). El reactor se mantuvo a 30 °C, con un pH de 7, y operado en régimen continuo con un tiempo de residencia de 4 días. El flujo de recirculación del sistema fue de 2 L/min. La relación DQO/SO_4^{2-} fue de 1.5 (Choi y Rim, 1991), con una concentración inicial de sulfatos de 1.5 g/L.

Se evaluó un rango de concentraciones de plomo en el sistema de 40 a 200 mg/L. Los incrementos en la concentración de plomo fueron de 20 mg/L y se realizaron después de 3 - 4 tiempos de residencia del sistema, con la finalidad de obtener estados estacionarios. La concentración máxima evaluada de plomo (180 mg/L), se determinó en función de la concentración de plomo soluble (210 mg/L) que tienen los jales mineros de Huautla, Morelos.



Figura 6. Reactor con BSR y etanol como fuente de carbono

Precipitación de plomo con celulosa en un reactor tanque agitado

Para evaluar este sistema, se utilizó un reactor anaerobio de tanque agitado ($V = 3$ L), inoculado al 10% con un consorcio microbiano obtenido de rúmen bovino (Fig. 7). El reactor se mantuvo a 30 °C; pH 6, y se operó en régimen continuo con un tiempo de residencia de 4 y 8 días. El reactor, se alimentó con un medio de sales minerales, sulfato de sodio (1.5 g/L) y celulosa como única fuente de carbono (papel reciclado; 10 g/L). En este reactor se evaluó la producción de sulfuro a partir de sulfato y de celulosa. Así mismo se determinó el consumo de sulfato, durante la evaluación del sistema en continuo.



Figura 7. Reactor con BSR y celulosa como fuente de carbono

El desempeño de este sistema se comparó con el reactor RAFA que se alimentó con etanol como fuente de carbono, para determinar la factibilidad técnica de utilizar celulosa en lugar de etanol.

Precipitación de Cu por la producción de H_2S gas

Matraces:

Para determinar la producción de H_2S gas, se realizaron una serie de experimentos en matraces de 250 mL con diferentes fuentes de carbono: papel (20 g/L), glucosa (10 g/L) y etanol (5 g/L). El volumen de llenado de los matraces fue de 200 mL y la concentración de sulfato inicial fue de 2 g/L, el pH y la temperatura fue de 6 y 30 °C, respectivamente. En estos experimentos se determinó el consumo de sulfato y la producción de sulfuro en la fase líquida, mientras que en el biogás generado se determinó la concentración de H_2S , O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 . Los experimentos se realizaron por duplicado.

Reactor:

Se empleó un reactor de 3L (fig. 7), el cual se operó en lote (sistema cerrado). La concentración inicial de sulfato fue de 2 g/L y el pH fue de 6 . En este sistema solo se evaluó la mejor fuente de carbono, determinada con base a los experimentos en matraces. La extracción de la fase gas del reactor con papel se realizó mediante una bomba peristáltica a un flujo de 75 ml/h, para ser burbujeado en un reactor tanque agitado (2L) el cual contenía una solución de 100 mg/L de cobre ($CuSO_4$). La eficiencia de remoción (precipitación) se determinó por gravimetría después de 24 horas de tratamiento con el H_2S gas (Fig. 8).

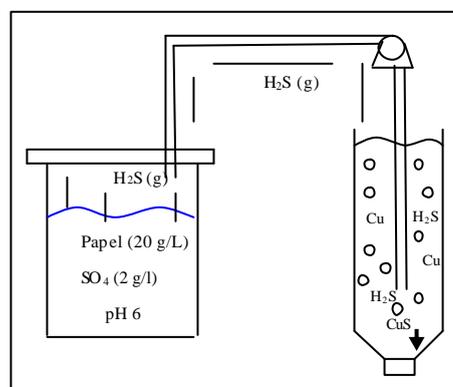


Figura 8. Sistema de precipitación de cobre por H_2S gas.

5.2. Métodos Analíticos

pH. Se determinó con base en el método EPA 9045C, que consiste en mezclar el residuo con agua destilada (relación 1:5) durante 10 min. Posteriormente, el residuo se filtra o se deja decantar durante 10 min, y se mide el pH por medio de un potenciómetro.

Conductividad eléctrica (CE). Se cuantificó por conductimetría en una mezcla del residuo con agua deionizada (relación 1:5), mezclada durante 10 min. La mezcla se filtra o se deja decantar durante 10 min, y se mide la conductividad en el sobrenadante.

Cuantificación de plomo total. El análisis de plomo total se determinó por absorción atómica por flama de acuerdo al método EPA 7420. La extracción de plomo total del jal se realizó por digestión ácida de acuerdo al método EPA 3051A.

Cuantificación de plomo soluble. La cuantificación del contenido Pb soluble se llevo a cabo por espectrofotometría de absorción atómica por flama de acuerdo al método EPA 7420, después de realizar la extracción del metal de interés, de acuerdo a dos métodos: (i) prueba de extracción (PECT) y (ii) agua meteórica.

i) **Prueba de extracción (PECT) (NOM-053-SEMARNAT -1993).** La muestra se mezcla (~ 30 rpm) con la solución de extracción (relación 1:20), durante 16-18 h a temperatura ambiente. Pueden usarse dos soluciones de extracción, dependiendo del pH: (A) solución pH 4.9 ± 0.1 ; (B) solución pH 2.9 ± 0.1 . Si el pH > 5, se utiliza la solución B; si el pH < 5, se utiliza la solución A.

ii) **Agua meteórica (ASTM-D-3987-85).** El método utiliza agua en equilibrio con CO₂ (H₂O-CO₂) para lixiviar metales. El H₂O-CO₂ se prepara burbujeando aire en agua hasta obtener pH de 5.5 ± 0.2 . La muestra se mezcla (~ 30 rpm) con H₂O-CO₂ (relación 1:20), a temperatura ambiente por 18 h. La fase acuosa se separa de los sólidos por decantación, centrifugación o filtración y se analiza por el método más adecuado.

Determinación de sulfuro disuelto. El sulfuro disuelto se cuantificó por el método de Ruwisch (1985), mediante un espectrofotómetro a 480 nm. Cada análisis se realizó por duplicado.

Determinación de sulfato. El sulfato se cuantificó de acuerdo al método EPA 9038, leyendo a 420 nm en un espectrofotómetro. Cada análisis se realizó por duplicado

Determinación de H₂S gas. La concentración de sulfuro de hidrogeno en el biogás se cuantificó mediante un cromatógrafo de gases marca Gow Mag (Mod. 550) con un detector de conductividad térmica (TCD-GC), con una columna empacada Hayesep Q (Alltech). Las condiciones de operación fueron: temperatura de inyección 30°C; horno 40 °C y detector 160 °C. Como gas acarreador se utilizó helio a 30 ml/ min.

Determinación de CH₄, CO₂, O₂ y N₂. La concentración de metano, bióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno en el biogás se determinó por cromatografía de gases marca SRI Instruments (Mod. 8610C) con un detector de conductividad térmica (TCD-GC), con una columna concéntrica de doble empaque CTR-1 (Alltech). Las condiciones de operación fueron: temperatura de inyección 30°C; horno 40 °C y detector 150 °C. Como gas acarreador se utilizó helio a 65 ml/ min.

Determinación de cobre: La remoción de cobre se determinó por gravimetría, pesando el sulfuro de cobre formado de la reacción del cobre con el sulfuro. La concentración de cobre soluble fue de 100 mg/L, lo cual le corresponde 150.4 mg/L de sulfuro de cobre.

6. RESULTADOS

6.1. Remediación electrocinética (electrorremediación)

En esta etapa experimental se evaluaron cuatro condiciones experimentales variando la intensidad de la corriente (amperaje) y la distancia que separa los electrodos (ánodo y cátodo), con el fin de encontrar las mejores condiciones en las que se lleva al cabo la electroremediación.

Como se ha mencionado con anterioridad el campo eléctrico provoca la disociación del agua, formado un frente ácido en el ánodo y un frente básico en el cátodo, lo que podría afectar la solubilidad del plomo, para tratar de controlar este fenómeno se utilizó como electrolito ácido acético 2M, (pH 3), las fluctuaciones de pH en el sistema se debieron a la variabilidad del flujo de alimentación del electrolito a la celda (0.5 ± 0.3 mL/min), como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. pH y voltaje por centímetro cuadrado de electrodo en cada una de las variables independientes utilizadas en la evaluación del sistema experimental durante el tiempo

Intensidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo (horas)	Distancia entre electrodos (cm)											
		4			8			12			16		
		pH		V/cm ²	pH		V/cm ²	pH		V/cm ²	pH		V/cm ²
		+	-		+	-		+	-		+	-	
0.5	0	7	3	0.07	6	3	0.05	7	3	0.04	6	3	0.02
	2	4	4	0.05	4	4	0.02	4	4	0.05	5	4	0.02
	4	4	4	0.05	3	4	0.03	4	4	0.05	4	4	0.02
	6	4	4	0.05	3	4	0.02	4	4	0.04	4	4	0.02
	24	3	5	0.08	2	13	0.03	3	4	0.04	2	4	0.02
1.5	0	7	3	0.07	7	2	0.14	7	3	0.15	6	2	0.2
	2	3	3	0.07	4	4	0.12	4	4	0.11	3	4	0.14
	4	3	4	0.07	2	5	0.12	4	4	0.11	2	3	0.13
	6	3	4	0.07	2	4	0.12	4	4	0.1	3	4	0.13
	24	3	4	0.09	1	13	0.12	3	4	0.09	2	13	0.14
3.0	0	6	3	0.14	7	3	0.09	7	3	0.42	6	3	0.66
	2	3	4	0.12	3	4	0.12	4	4	0.38	2	4	0.26
	4	3	4	0.12	3	13	0.12	4	4	0.36	2	4	0.23
	6	3	4	0.12	3	4	0.13	4	4	0.32	2	4	0.23
	24	2	13	0.45	2	5	0.2	3	4	0.32	2	6	0.29

+, - . Representa los polos de los electrolitos en el ánodo y el cátodo respectivamente

En esta tabla se observa que en los experimentos realizados a 4 y 8 cm de separación entre electrodos, el voltaje aumentó respecto al tiempo, lo cual puede indicar que la resistencia del medio disminuyó probablemente debido a que se incrementó la cantidad de sales solubles en el electrolito, lo que mejora la conductividad eléctrica. En los casos de 12 y 16 cm de separación se observa lo contrario, en estos casos la resistencia del medio aumentó posiblemente debido al incremento de la distancia de separación entre los electrodos.

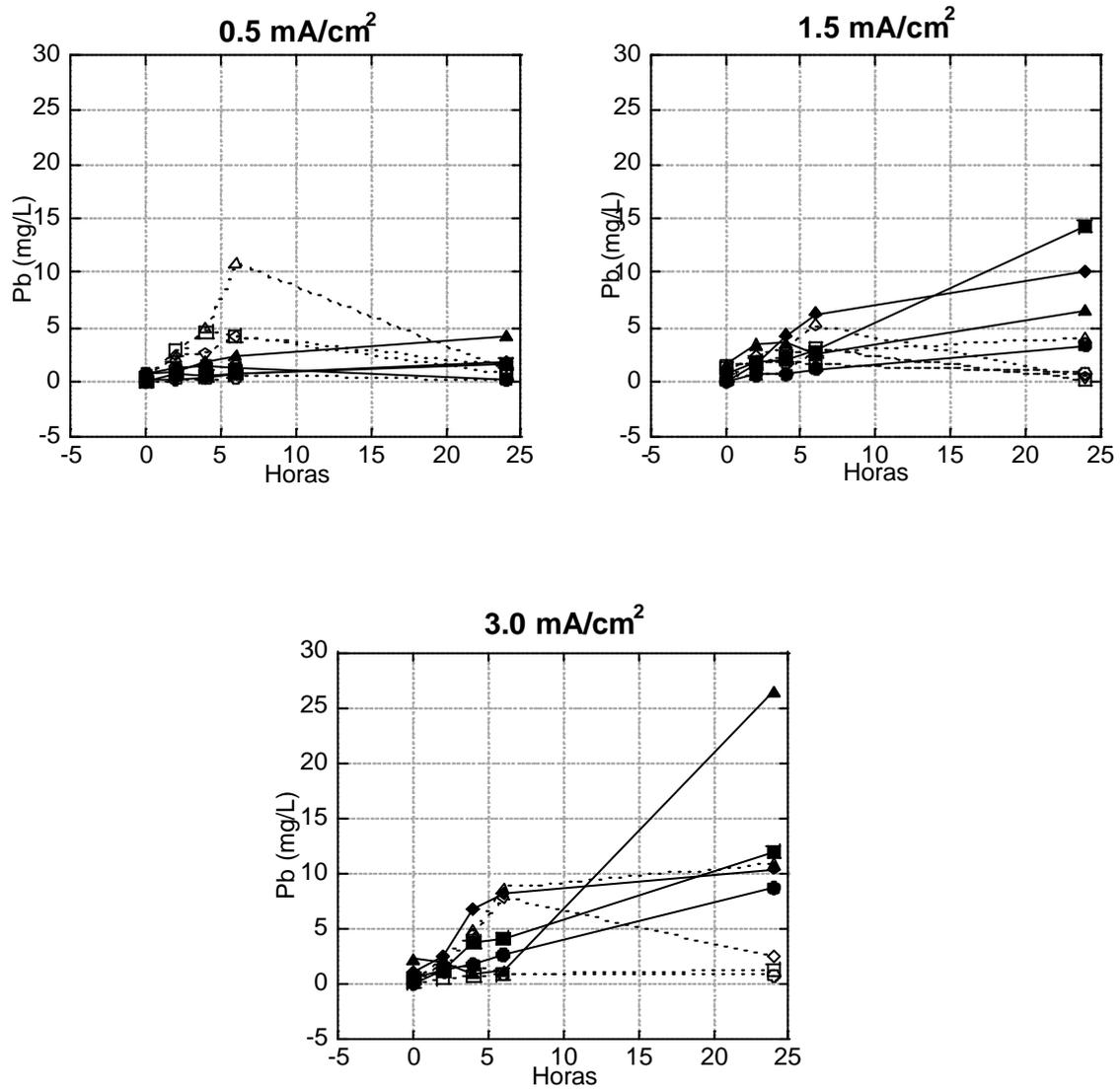


Figura 9. Concentración de Pb (mg/L) soluble en los pozos de los electrodos durante el tiempo a ○ 4, □ 8, ◇ 12 y △ 16 cm de separación en el ánodo y ● 4, ■ 8, ◆ 12 y ▲ 16 cm de separación en el cátodo,

En la figura 9 se muestra el comportamiento de la concentración de plomo soluble en los pozos del electrolito (ánodo y cátodo); los iones cargados positivamente migran hacia el cátodo (-), en este caso en todos los experimentos, la concentración de plomo (Pb^{2+}) se incrementó a distintas velocidades en el pozo del cátodo. Al igual que en lo observado en la sección 2.3.3., figura 2, se observa un incremento de la concentración en el ánodo que después cae en el tiempo, este fenómeno también ha sido observado por otros investigadores como Suèr *et al* 2003. Este patrón puede deberse a el cambio de pH en el ánodo, el cual se va acidificando y en consecuencia va aumentando la solubilidad de los metales, los cuales, una vez solubilizados comienza a migrar hacia el cátodo. También se observa que este incremento es proporcional al aumento de la distancia de separación entre los electrodos, y al incremento en la intensidad de la corriente. En la figura 9 puede observarse que a mayor intensidad de la corriente, mayor es la velocidad de migración del metal, lo cual se refleja en la concentración de plomo en el pozo del cátodo.

En la tabla 6 se presenta la eficiencia del sistema para la remoción de plomo, la concentración inicial de plomo total en el residuo fue de 2099.20 mg/kg. Como se puede observar la máxima eficiencia de remoción en 24 horas de tratamiento fue de 13.6 % alcanzada con 3.0 mA/cm² y una distancia entre electrodos de 16 cm, estas mismas condiciones fueron a las cuales se obtuvo la mayor velocidad de remoción como se observa en la figura 9, sin embargo los resultados obtenidos con 12 cm de separación y 3.0 mA/cm² de intensidad y la prueba realizada con 1.5 mA/cm² y 16 cm de separación obtuvieron eficiencias muy cercanas de 13.2 y 13.3 % respectivamente.

Tabla 6. Eficiencia de remoción de Pb por electroremediación

Intensidad de corriente (mA/cm ²)	Distancia entre los electrodos (cm)	Pb (mg/kg) Total final	Eficiencia %
0.5	4	1976.10	5.8
	8	1942.00	7.4
	12	1855.80	11.5
	16	1848.70	11.9
1.5	4	1906.80	9.1
	8	1983.50	5.5
	12	1832.40	12.7
	16	1818.50	13.3
3.0	4	1902.50	9.3
	8	1879.80	10.4
	12	1821.20	13.2
	16	1813.70	13.6

Para esta evaluación, se midió nuevamente la concentración de Pb total del material, teniendo como resultado una concentración de 2099.20 mg/kg, la cual fue usada en el cálculo de la eficiencia.

La intensidad de la corriente es un factor importante en la velocidad de remoción del plomo y bajo las condiciones de este experimento la distancia de separación de los electrodos no repercutió negativamente en el proceso, a mayor separación, se puede tratar más material con la misma eficiencia siempre que no decaiga la conductividad eléctrica.

Diversos autores (Van Cauwenbergh, 1997; Suèr et al, 2003) han reportado eficiencias de remoción de 65 al 85%, trabajando con suelos contaminados artificialmente con diversos metales pesados y distancias de separación de electrodos de 27 cm y de de 2 a 3 metros respectivamente, en periodos de 182 a 250 días (sin amortiguar el cambio de pH en los electrodos). Comparando los resultados con nuestro sistema experimental podemos decir que tenemos buenas expectativas de tratamiento de jales, sin embargo es necesario evaluar a nivel laboratorio el tiempo que se requerirá para obtener eficiencias de remoción de 90%.

6.2. Biorremediación (biorreactores)

6.2.1. Precipitación de plomo

El interés de evaluar la remoción de plomo en este tipo de sistemas, es por que el plomo es uno de los elementos más tóxico y es uno de los metales que con mayor frecuencia se encuentra en sitios abandonados con residuos peligrosos en el territorio nacional (SEMARNAP, 2000). Además el plomo es de los metales menos estudiados en los sistemas de remoción de metales pesados por bacterias sulfato reductoras (BSR), debido a que este metal es un elemento potencialmente tóxico.

Reactor RAFA empleando etanol como fuente de carbono

Durante esta segunda etapa experimental, se evaluó la eficiencia de remoción de altas concentraciones de plomo. En la Figura 10, se muestra el desempeño del sistema durante 500 días de operación con tiempos de residencia de 4 días. En esta figura, se puede observar la adición de plomo soluble a través del tiempo, hasta una concentración de plomo de 180 mg/L. De acuerdo con el balance de plomo soluble en el reactor, la remoción de este metal fue de 99.8%, independientemente de su concentración de entrada (Figura 10). Este resultado demuestra que el sistema es capaz de remover eficientemente altas concentraciones de plomo.

Por otra parte, a pesar de las cantidades de plomo adicionado al sistema (hasta 180 mg/L), el sulfuro remanente se mantuvo por arriba de 100 mg/L, lo cual indica la posibilidad de poder remover una mayor concentración de plomo soluble de entrada. Sin embargo, de acuerdo, con la literatura (Kaksonen et al. 2004; El Beyoumy et al. 1999), los sistemas de remoción de metales pesados con BSR, deben de mantener una concentración de sulfuro suficiente (100 mg/L) para prevenir y/o asegurar la precipitación de los metales pesados en el sistema cuando se presenté algún tipo de problema operacional.

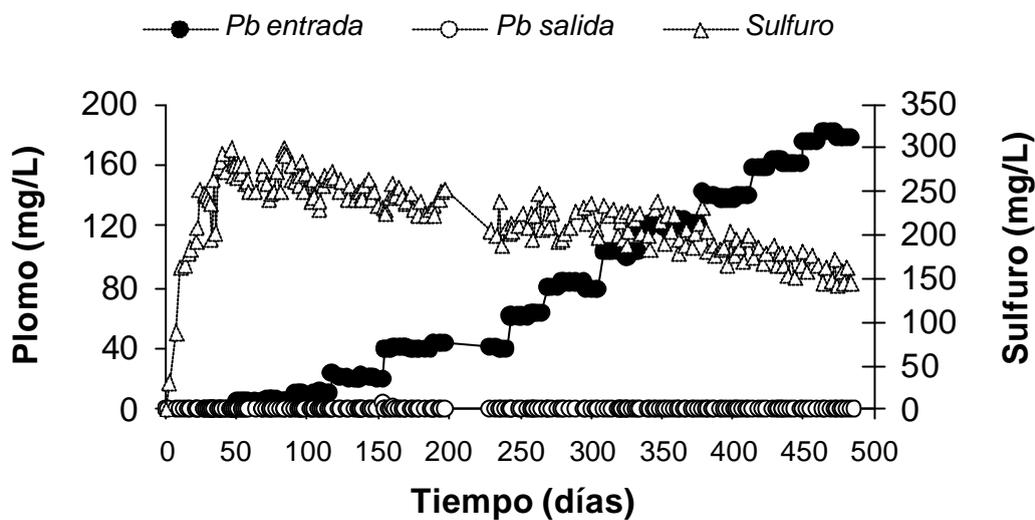


Figura 10. Desempeño del sistema durante 500 días de operación; tiempo de residencia 4 días.

El producto formado de la reacción de sulfuro con el plomo soluble es sulfuro de plomo (PbS). Este compuesto es prácticamente insoluble ya que tiene una constante de producto de solubilidad (K_{ps}) de 3×10^{-28} a 25 °C. De hecho es el compuesto menos soluble de todos los compuestos de plomo (ej. el Pb(OH)₂ y PbCO₃ tienen una K_{ps} de 1.4×10^{-20} y 7.4×10^{-14} , respectivamente).

El sulfuro de plomo (PbS) formado en el sistema al ser prácticamente insoluble, tiende a precipitarse y a acumularse en el fondo del reactor. Kaksonen *et al.* (2003), señala que la acumulación de los metales precipitados como sulfuros metálicos dentro del reactor, contribuye a retener biomasa en el sistema, ya que esta se adhiere al compuesto, por lo cual las partículas de PbS formadas actúan como un soporte bacteriano lo cual favorece el incremento de la biomasa en el sistema.

Con respecto al consumo de sulfato, este se mantuvo constante alrededor de 78% de eficiencia durante los 500 días de operación del sistema (Fig. 11). El consumo de sulfato es indicativo que no existió una inhibición de la actividad de las BSR por las altas concentraciones de plomo adicionadas (Fig. 10). Esto se explica debido a que el reactor mantuvo una producción constante de sulfuro, el cual reacciona instantáneamente con el plomo soluble para formar sulfuro de plomo (PbS), que es prácticamente insoluble y por lo tanto no tóxico. El plomo al estar en forma insoluble no traspasa la pared celular y por lo tanto no afecta la actividad metabólica de las BSR (Medrano y Galán, 2000).

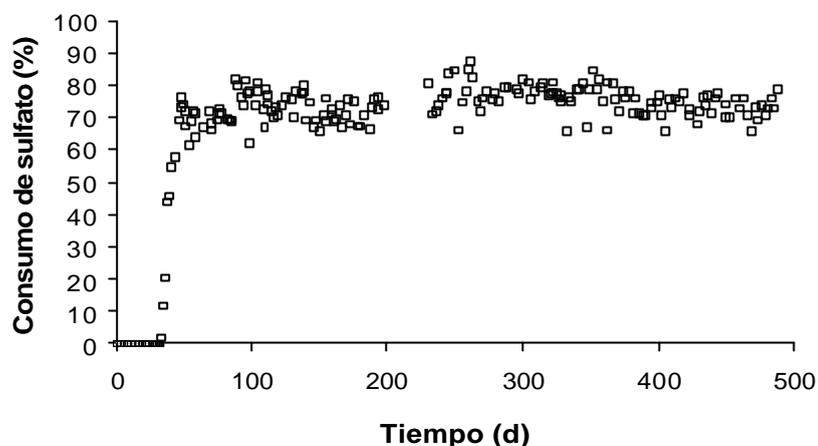


Figura 11. Consumo de sulfato durante 500 días de operación del sistema.

La concentración de sulfuro remanente disminuyó a medida que se incrementó la concentración de plomo formando sulfuro de plomo (figura 10), sin embargo, de acuerdo con el balance de la reacción biológica y química (tabla 7), existió una pérdida de sulfuro del 43.3% a una concentración de plomo de 180 mg/L, no debida a la reacción, sino a otros mecanismos. Medrano y Galan (2000) proponen tres posibles mecanismos por lo cuales se puede presentar una pérdida o baja productibilidad de sulfuro en los sistemas con BSR: (i) transferencia de H_2S de la fase líquida a la fase gas; (ii) oxidación parcial de H_2S la cual puede formar otros compuestos de azufre (azufre elemental, ácido sulfúrico ó polisulfuros) y (iii) inhibición de la actividad de las BSR debida a la toxicidad de los metales pesados, se ha demostrado que una alta concentración de metales pesados ($Cu > 400$ mg/L; $Ni > 200$ mg/L; $Zn > 200$ mg/L; $Cr > 150$ mg/L; $Cd > 75$ mg/L y $Pb > 50$ mg/L) pueden afectar negativamente la actividad biológica de las BSR (Bayoumy et al., 1999).

En el caso particular de este estudio y de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos observar, que no existió un efecto negativo sobre la actividad de las BSR, dado que el consumo de sulfato se mantuvo constante (Fig. 11). La pérdida de sulfuro remanente en la fase líquida, se puede atribuir solamente a la formación de azufre elemental (no cuantificado) en la interfase líquido-gas en la parte superior del reactor, el cual se formó por la presencia de oxígeno en el espacio libre del sistema; y a la transferencia de H_2S de la fase líquida a la fase gas y por lo tanto su posible escape hacia la atmósfera, ya que el sistema no estaba cerrado herméticamente.

Tabla 7. Balance de sulfuro producido en el sistema

Plomo (mg/L)	Sulfuro (mg/L)		
	Teórico ^a	residual ^b	% perdida ^c
0	347.3	281.9	18.8
5	341.1	274.4	22.6
10	333.5	252.5	22.8
20	327.8	245.4	24.8
40	353.3	222.5	36.6
60	373.9	217.0	38.4
80	363.0	216.9	36.1
100	343.1	212.5	33.3
120	350.8	198.8	37.7
140	332.9	186.1	37.2
160	334.1	166.4	42.3
180	322.8	153.6	43.3

a. Calculado a partir del consumo de sulfato.

b. Determinado por el método de Cold Ruwisch (1985).

c. Determinado a partir del sulfuro teórico menos el residual menos el sulfuro precipitado

Es importante mencionar que a medida que se incrementó la concentración de plomo en el sistema, este se fue acidificando (disminución de pH). Por lo cual, fue necesario la adición de hidróxido de sodio (NaOH) con una mayor frecuencia para ajustar el pH a 7, a medida que se incrementó la concentración de plomo de entrada. La disminución de pH, muy posiblemente se debió a la reacción del sulfuro con el plomo, ya que esta reacción genera como productos sulfuro de plomo e iones hidrogeno. A pesar de que los sistemas que emplean BSR, tienden a incrementar el pH por efecto de la producción de bicarbonato al emplear etanol como fuente de carbono (Kaksonen *et al.* 2004), es posible que la generación de iones hidrogeno rebasó la capacidad de amortiguamiento de pH del sistema el cual se mantenía alrededor de 7 cuando la concentración de plomo era menor de 60 mg/L. Es posible que al inicio del experimento, cuando el pH se mantuvo en condiciones ácidas, se haya favorecido la liberación del H₂S en forma gaseosa, debido a que este compuesto es inestable a pH bajos.

A pesar de la pérdida de sulfuro (no debida a la reacción), existe una concentración de sulfuro disuelto suficiente para soportar la remoción (precipitación) de altas concentraciones de plomo (180 mg/L) de manera continua con tiempos de residencia de 4 días.

Dado que en este estudio se quería verificar la eficiencia de remoción y la estabilidad del sistema a altas concentraciones de plomo el sistema se operó a TR de 4 días. Sin embargo, de acuerdo a Kaksonen y colaboradores (2004), es posible disminuir el tiempo de residencia en sistemas que emplean BSR para precipitar metales pesados cambiando el diseño del reactor (reactor flujo ascendente, reactor tanque agitado, reactor empacado, etc.) y la fuente de carbono. Este autor, demostró que es posible disminuir el tiempo de residencia hasta 6.5 hrs al utilizar un reactor anaerobio de flujo ascendente empacado con silicato mineral como soporte bacteriano y etanol como fuente de carbono, en este sistema evaluó la remoción de Zn (200 mg/L) y Fe (100 mg/L).

De acuerdo con los resultados, obtenidos en esta etapa experimental, podemos concluir que el sistema con tiempos de residencia de 4 días es capaz de remover hasta 180 mg/L de plomo con una eficiencia de 99.8%.

Debido a que en un residuo se encuentran diferentes metales (Cd, Cr (Vi), As, Zn, Fe, Ni, Cu, etc.), es importante que el sistema sea evaluado con soluciones de lavado que se obtengan del tratamiento de residuos mineros, donde la concentración de metales solubles dependerá de diversos factores: tipo de solución de lavado, concentración, tiempo de lavado, volumen de lavado, y de la forma química en la que se encuentren los metales en el residuo. A pesar de que en nuestro sistema solo se evaluó la remoción de plomo por precipitación biológica, se ha demostrado que este tipo de sistemas es efectivo para la precipitación de otros metales (Zn, Fe, Cu, Mg, etc), menos tóxicos que el plomo (El Bayoumy *et al.* 1999; Kaksonen *et al.* 2004).

Reactor Tanque agitado empleando celulosa como fuente de carbono

En este sistema se ha evaluado la producción de sulfuro a partir de la reducción de sulfato y del uso de papel reciclado de baja calidad como fuente de carbono. En la Figura 12a y 12b, se puede observar el consumo de sulfato y producción de sulfuro en el sistema en lote y en alimentación continua con tiempos de residencia (TR) de 4 días, respectivamente. En condiciones de alimentación continua (de 20 a 45 y de 60 a 72 días), se puede observar que el sistema no fue estable, ya que presentó una disminución en la concentración de sulfuro (Figura 12b) y que existió un incremento en la concentración de sulfato hasta llegar a la concentración de entrada (Fig. 12a). Sin embargo, cuando el reactor se mantuvo en lote, se alcanzó una concentración máxima de sulfuro superior a 250 mg/L (Fig. 12b), mientras que la concentración de sulfato disminuyó sustancialmente hasta 20 mg/L (Fig. 12a). La dificultad para obtener una producción constante de sulfuro al mantener el sistema en continuo (TR de 4 días) puede atribuirse a la lenta degradación de la celulosa (fuente primaria de carbono) por las bacterias celulolíticas del consorcio microbiano utilizado en este sistema, para formar compuestos intermediarios (propionato, butirato, acetato, formiato, etanol, H₂ y CH₄), los cuales son fácilmente asimilables por las BSR (Fig.14) (Leschine, 1995).

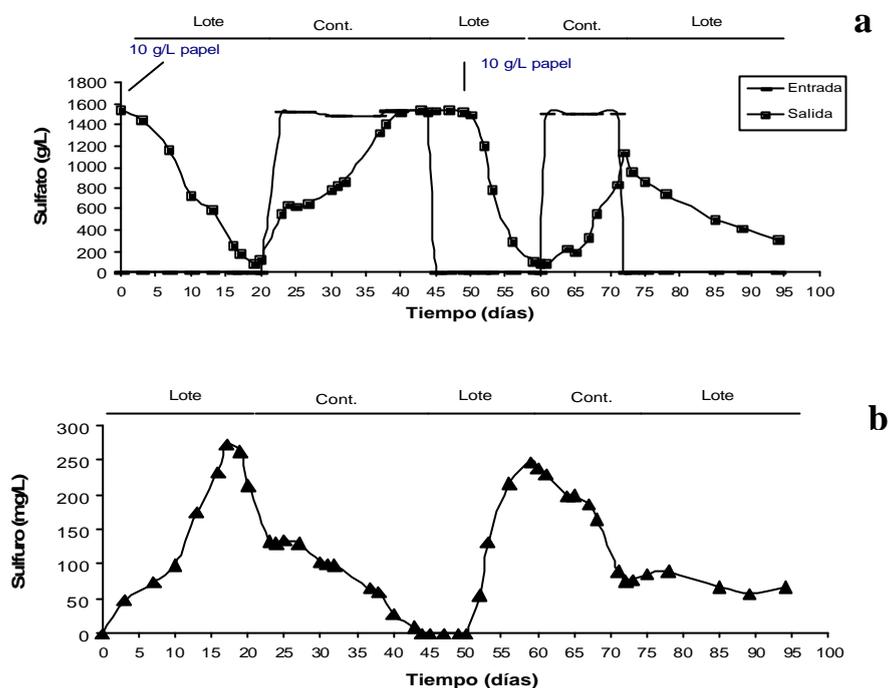


Figura 12. a) Consumo de sulfato y b) Producción de sulfuro (TR de 4 días).

Con la finalidad de mantener una producción constante de sulfuro en el reactor, se aumentó el tiempo de residencia a 8 días, mediante una disminución del flujo de alimentación. Esto se realizó con el propósito de no limitar la actividad de las BSR, por falta de compuestos de fácil asimilación que se generan en la degradación de la celulosa por las bacterias celulolíticas (Leschine, 1995).

El aumento en el TR del sistema (TR 8 días), favoreció la producción continua de sulfuro (entre 60 y 98 días), alcanzando una concentración promedio de 180 mg/L. Sin embargo, los valores máximos superiores a 400 mg/L se obtuvieron cuando el reactor se mantuvo en lote (5 – 30 días) (Fig. 13b).

De esta manera, a medida que se incrementa el TR, la producción de sulfuro se vuelve más estable. Lo cual favorece la precipitación de metales pesados. Hemsí et. al. (2005), señala que a medida que incrementa la velocidad de descomposición de la celulosa se favorecerá la formación de sulfuro y por lo tanto la precipitación de metales pesados.

Con respecto al consumo de sulfato, este se mantuvo alrededor de 70% a partir del día 30 de experimentación (sistema en continuo) (Fig. 13a)

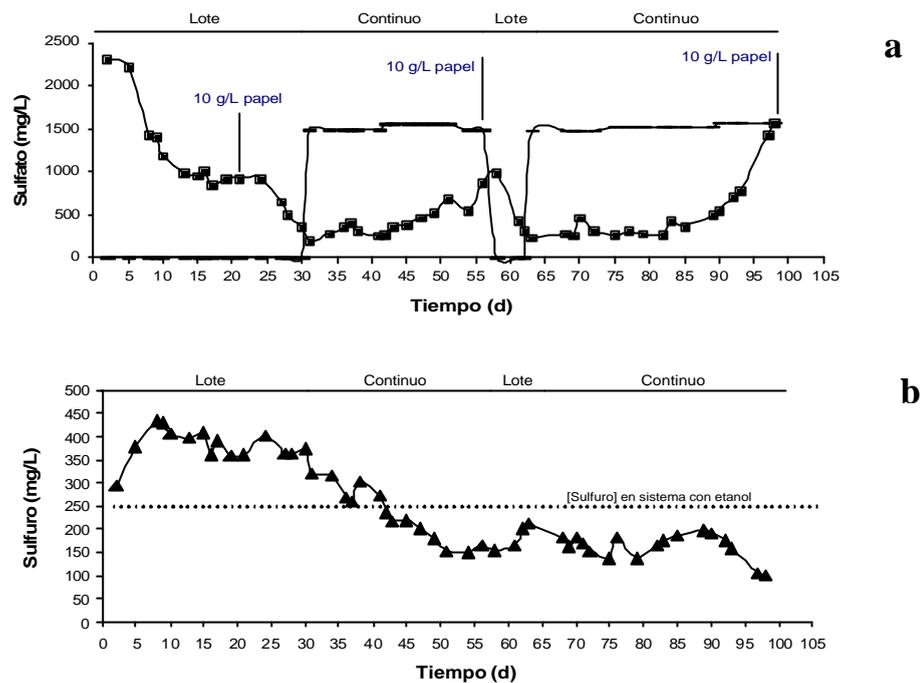


Figura 13. a) Consumo de sulfato y b) Producción de sulfuro (TR de 8 días).

En el sistema con celulosa (TR de 4 y 8 días) se detectó una baja concentración de metano en el biogás que produce el sistema, lo cual no se observó en el sistema con etanol. La generación de metano en el sistema con celulosa indica la presencia de la actividad de bacterias metanogénicas, las cuales bajo ciertas condiciones (pH, temperatura y relación DQO/SO₄²⁻) pueden competir con las BSR por las fuentes de carbono (intermediarios) presentes en el sistema, lo cual puede afectar la producción de sulfuro (Visser *et al.* 1996).

Por otra parte, se determinó que el sistema requiere de la adición de papel (10 g/L) por lo menos cada 30 días, independientemente del tiempo de residencia (Fig. 9a y 10a). Esto se determinó visualmente por la pérdida de celulosa en función de su masa y por que el sistema después de este tiempo disminuyó su producción de sulfuro por la falta de celulosa.

Cabe mencionar, que durante todo el tiempo de operación del sistema (TR de 4 y 8 días), no fue necesario ajustar el pH, ya que este se mantuvo en 6, sin la necesidad de adicionar NaOH.

El sistema con celulosa tiene un rendimiento muy bajo de producción de sulfuro aun cuando el se mantienen tiempos de residencia de 8 días en comparación con el sistema con etanol el cual puede producir hasta 250 mg/L de sulfuro de forma continua con tiempos de residencia de 4 días (Fig. 10, sin adición de plomo durante los primeros 40 días). Esto se debe a que el etanol es una fuente de carbono directa y de fácil asimilación para las BSR, mientras que la celulosa es una fuente de carbono indirecta, cuya degradación inicial a compuestos intermediarios depende de la actividad de las bacterias celulolíticas. Por otra parte, existen otras fuentes de fácil asimilación para las BSR como es el caso del lactato, sin embargo el costo de este compuesto es 3 veces más alto que el costo del etanol y por lo tanto más costoso que el papel (celulosa) (Kaksonen *et al.*, 2003a).

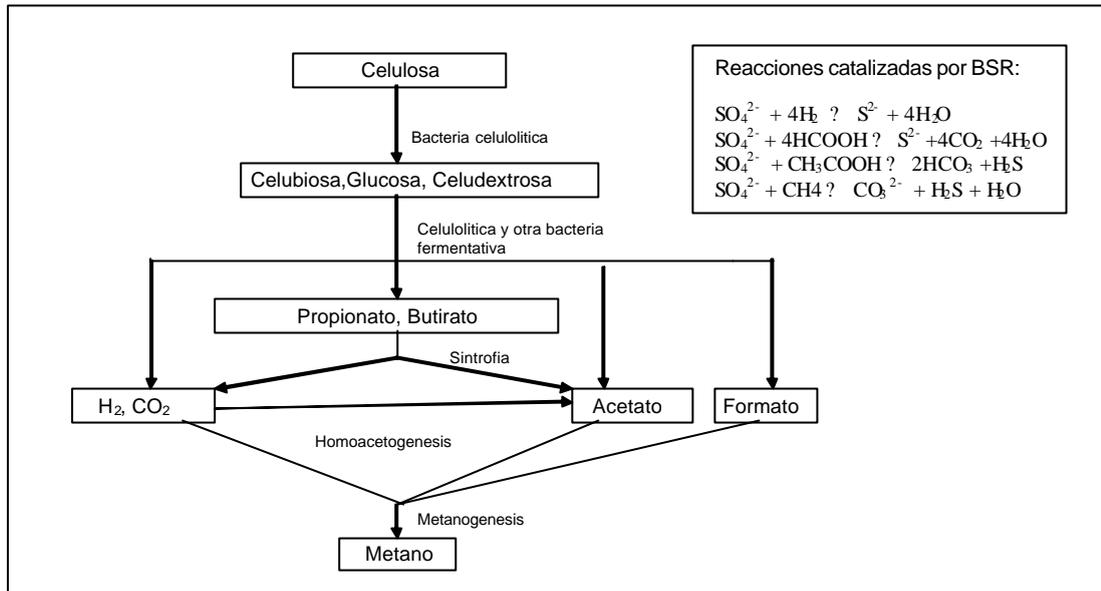


Figura 14. Degradación de la celulosa y reacciones catalizadas por BSR

A pesar del bajo desempeño del sistema con celulosa, se observó que este compuesto puede ser una fuente de carbonó útil para las BSR. Sin embargo, para poder mantener una producción continúa de sulfuro disuelto es necesario trabajar a tiempos de residencia altos (8 días) en este tipo de sistemas. Esto hace que estos sistemas solo pueda ser utilizado en aquellos casos que se requiera una tecnología para tratar bajas cargas de metales pesados, por ejemplo, en el caso de lixiviados de rellenos sanitarios donde las concentraciones de metales pesados esta por debajo de 5 mg/L. Cabe mencionar que al emplear papel como fuente de carbono, los costos de operación serán más económicos en comparación a los sistemas que utilizan etanol.

6.2.2. Precipitación de Cu

Debido a que al emplear celulosa como fuente primaria de carbono, se observó la generación de biogás y que este contenía una alta concentración de H_2S (10-30%) cuando el sistema se mantenía en lote, se vio la posibilidad de poder utilizar el H_2S generado para precipitar metales pesados, en este caso se decidió utilizar cobre como un elemento representativo de estos metales.

La ventaja de emplear el H_2S en fase gas para precipitar los metales es que el biogás puede ser generado semi-continuamente sin la necesidad de trabajar el sistema en continuo, lo que disminuye la necesidad de utilizar grandes volúmenes de agua.

Para determinar la posibilidad de emplear este gas, se realizaron experimentos en matraces y posteriormente en un reactor de 3 L.

Producción de H₂S gas en matraces

Con la finalidad de determinar que fuente de carbono es capaz de producir una mayor producción de biogás que contenga el mayor porcentaje de H₂S, se realizaron una serie de experimentos con diferentes fuentes de carbono [celulosa (20 g/L), etanol (5 g/L) ó glucosa (5 g/L)] a pH 6 y concentraciones de sulfato de 2 g/L.

En la Figura 15, se puede observar la velocidad de producción de biogás en tres sistemas con diferentes fuentes de carbono y energía (celulosa, etanol y glucosa). De acuerdo con los resultados el experimento con glucosa fue el que tuvo una mayor velocidad de producción de biogás, seguido del sistema con celulosa y etanol. Sin embargo, el biogás del experimento con glucosa presentó el menor porcentaje de H₂S y la mayor concentración de CO₂. Esto se debió a que en este sistema, el consumo de sulfato durante los 15 días de experimentación fue muy bajo comparado con los sistemas con etanol y celulosa (tabla 8). El bajo consumo de sulfato en el sistema con glucosa se debió, a la fermentación de este compuesto hacia ácido láctico, disminuyendo el pH (tabla 8) del medio, lo cual afectó la actividad de las bacterias sulfato reductoras. Anteriormente se determinó que a pH por debajo de 5, la actividad del consorcio microbiano estudiado pierde actividad para llevar a cabo la sulfato reducción (datos no mostrados).

La diferencia de velocidad de producción de biogás entre las diferentes fuentes de carbono, se debe en gran parte, a la ruta metabólica de las bacterias y a la acumulación de productos intermedios. En el caso del etanol, la ruta metabólica de oxidación es acetato, como producto intermedio y CO₂ como producto final; en el caso de glucosa la degradación es hacia lactato y finalmente a CO₂. Sin embargo, en el caso de celulosa la ruta es más compleja, pero los productos intermedios pueden ser lactato, acetato, etano, etc. y como producto final se puede tener CO₂ y/o CH₄ (Fig. 14).

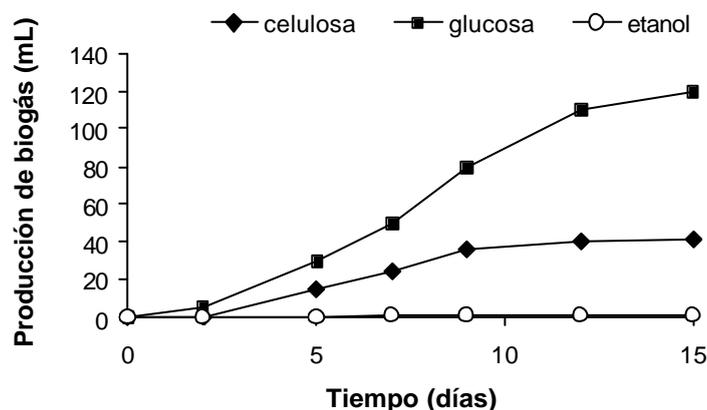


Figura 15. Producción de biogás. Sulfato inicial 2 g/L.

El volumen de biogás (Fig. 15) y el porcentaje de sulfuro en la fase gas (Tabla 8), fueron las variables más importantes para elegir la mejor fuente de carbono. De acuerdo a los datos de la Tabla 8, la celulosa (papel) fue la mejor fuente de carbono que proporcionó un mayor porcentaje de H_2S en la fase gas. En las tres fuentes de carbono se observó que la concentración de H_2S en la fase líquida es mucho mayor que la concentración de este compuesto en la fase gas. Sin embargo, a pesar de su baja concentración este gas puede ser aprovechado también para precipitar metales pesados. El principal reto para generar H_2S gas en reactores en lote es pasar este compuesto de la fase líquida a la fase gas. Sin embargo, esto se podría realizar por: (i) una disminución de pH después de que se genere el H_2S , (ii) el aumento de la temperatura ó (iii) burbujeo de nitrógeno en el sistema.

De acuerdo con los resultados (tabla 8), se eligió el uso del papel (20 g/L) como la mejor de carbono para generar H_2S gas.

Tabla 8. Parámetros de desempeño de diferentes fuentes de carbono.

Fuente de carbono	SO ₄ (g/l)	Vel. de consumo SO ₄ (mg/L.d) (% consumo)	H ₂ S Líquido (mmol)	H ₂ S gas (mmol)	CO ₂ gas (mmol)	O ₂ gas (mmol)	N ₂ gas (mmol)	CH ₄ gas (mmol)	pH final
Papel 20 g/L	2	0.089 (73.1)	1.98	0.161	0.010	0.203	1.10	0.021	5.92
Glucosa 5 g/L	2	0.014 (21.2)	0.41	0.052	0.147	0.152	1.06	0.044	4.82
Etanol 5 g/L	2	0.242 (91.1)	2.47	0.108	0.003	0.246	1.08	0.0	5.78

Producción de H₂S gas en reactor

Una vez seleccionado la mejor fuente de carbono (celulosa) para generar H_2S gas, se procedió a realizar en el experimento para precipitar el cobre. Para este propósito se implementó un sistema experimental, que consiste en un bioreactor de 3L donde se produce el biogás y un reactor de 2 L para precipitar el cobre con el gas generado en el bioreactor (Fig. 8).

En la Figura 16, se puede observar el desempeño del sistema en lote durante 9 días de experimentación. De acuerdo con los resultados, a partir del día 7, el sistema logró mantener una alta concentración de sulfuro en la fase líquida (410 mg/L) y un porcentaje de 30% de sulfuro en la fase gas.

Para determinar la eficiencia de remoción de cobre (metal pesado) por el empleo de H_2S gas. A partir del día 9, se realizó la precipitación del metal (Fig. 8), extrayendo el gas (30% H_2S) del reactor a un flujo de 75 ml/h, y burbujeando el gas en un reactor tanque agitado de 2L con la solución de cobre (CuSO₄) (100 mg/L). Después de 24 horas de realizar el burbujeo del gas, se determinó una remoción de 63% de cobre soluble, el cual precipitó como sulfuro de cobre (CuS).

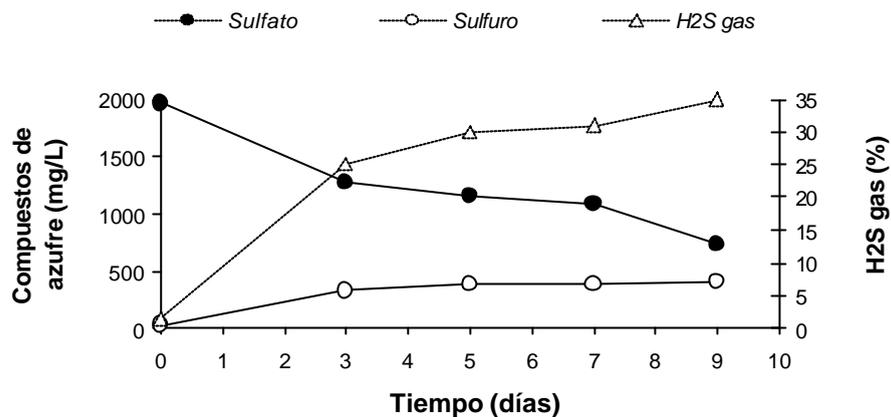


Figura 16. Desempeño del reactor para producir H₂S gas.

El empleo de este tipo de sistema (Fig.8), puede ser muy útil para aprovechar el H₂S que se transfiere de la fase líquida a la fase gas, como resultado de la actividad de las BSR. Por otra parte, cabe señalar que no solo se puede aprovechar el H₂S gas, sino también el H₂S de la fase líquida, el cual puede mezclarse directamente con soluciones que contengan metales pesados para precipitarlos, lo cual se puede realizar después de pre-tratar la solución con H₂S gas, con la finalidad de remover totalmente los metales pesados de la solución, como se muestra en la Figura 17.

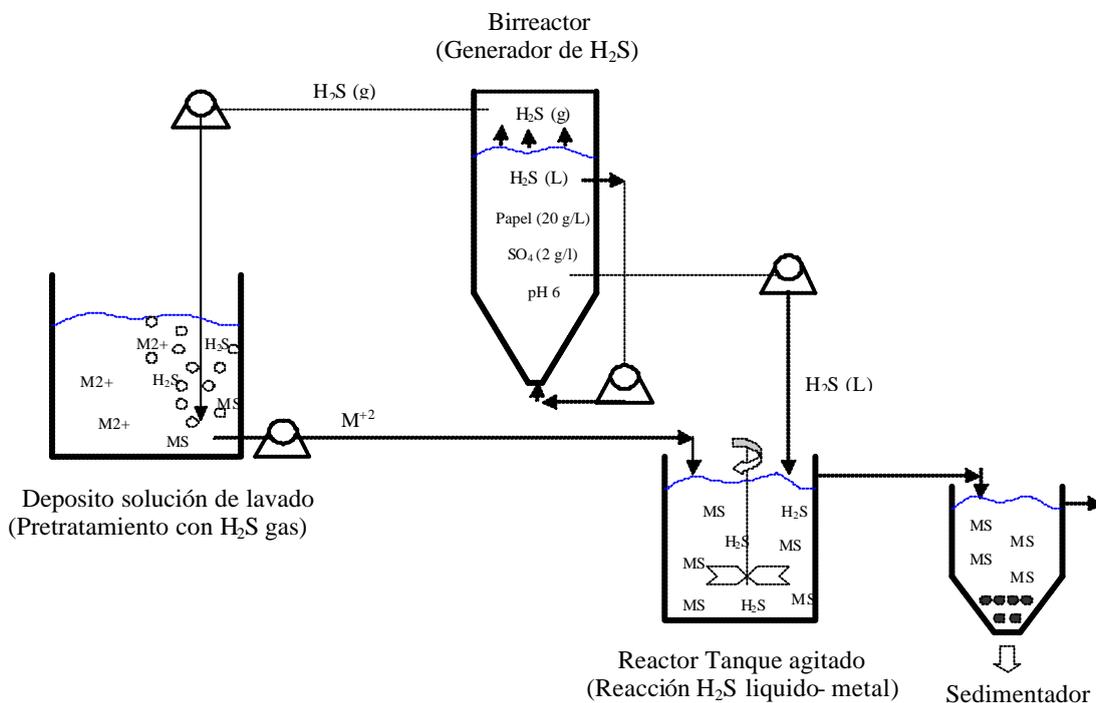


Figura 17. Tratamiento de metales pesados solubles por H₂S gas y líquido.

La desventaja de este tipo de sistema es que se tiene que trabajar en lote, por lo que será necesario implementar 2 ó 3 birreactores para trabajar el sistema por ciclos de producción de sulfuro en fase líquida y gas, y de esta manera implementar el sistema integral en continuo. La ventaja es su bajo costo de operación en comparación con sistemas en continuo que utilizan etanol como fuente de carbono.

7. CONCLUSIONES

La electroremediación es una alternativa tecnológica viable para remover metales (plomo) en estado soluble o insoluble (a pH 5.5-6) de un suelo o residuo, en donde la inversión de energía es proporcional a la velocidad de remoción. Para este sistema escala laboratorio las mejores condiciones de remoción se encontraron aplicando 3.0 mA/cm² y 16 cm de separación entre electrodos, obteniendo una remoción de Pb del 13.6%.

La técnica de precipitación biológica de metales pesados solubles (plomo) por bacterias sulfato reductoras empleando etanol como fuente de carbono en un reactor RAFA es una alternativa técnicamente factible para remover este tipo de contaminantes con una eficiencia del 99% a una velocidad de remoción de 45 mg Pb / L-día.

El empleo de celulosa (papel) como fuente de carbono por BSR, representa una alternativa factible para producir sulfuro. Sin embargo, su eficiencia de producción en forma continua fue menor en comparación con el empleo de etanol.

La actividad biológica de la reducción de sulfato y de la degradación de la celulosa genera biogás el cual es una alternativa para remover metales pesados de efluentes contaminados. El biogás (30% H₂S) generado en el sistema por lote durante 9 días, removió cobre soluble con eficiencias del 63%.

8. PERSPECTIVAS

Para aumentar la eficiencia de remoción de plomo por electroremediación se evaluará bajo las mismas condiciones experimentales de laboratorio un mayor tiempo de tratamiento de los residuos. Esto nos permitirá encontrar las eficiencias de remoción que satisfagan los requisitos de la normatividad aplicable para suelos y residuos. De igual manera se evaluará el límite de separación entre los electrodos para encontrar la mejor forma de escalar el sistema.

Para determinar la eficiencia real del sistema de precipitación de metales por bacterias BSR utilizando etanol como fuente de carbono en un reactor RAFA, se evaluará la precipitación de metales de soluciones de lavado de diferentes residuos mineros. Así mismo se determinarán los parámetros para escalar el sistema a nivel piloto.

Se determinará la posibilidad de emplear reactores en lote que utilicen celulosa como fuente de carbono y energía, para producir H₂S gas y remover metales pesados mediante el uso de este gas y del sulfuro disuelto que se produce en este tipo de sistemas.

Para conocer si los sistemas evaluados en este proyecto son factibles económicamente se evaluarán los costos de un tren de tratamiento integral, valorando diversas alternativas de tratamiento.

9. REFERENCIAS

- Acar, Y. B. y Alshawabkeh, A. N. 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27 (13): 2638-2647.
- Hicks, R.E. y Tondorf, S. 1994. Electro-restoration of metal contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 28 (12): 2203-2210.
- El Bayoumy, M. A., Bewtra, J. K., Ali, H. I., y Biswas, N. 1999. Removal of heavy metals and COD by SRB in UAFF reactor. *Journal of Environmental Engineering.* 532-539.
- Hemsi, P. S.; Shackelford, C. D. y Figueroa, L. A. 2005. Modeling the Influence of decomposing organic solids on sulfate reducing rates for iron precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 39: 3215-3225.
- Jackman, S.A; Maini, A.K. Sharman, G. Sunderland y Knowles, C.J. 2001. Electrokinetic movement and biodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in silt soil. *Biotechnol. Bioeng.* 74 (1): 40-48.
- Kaksonen A. H; Riekkola-Vanhanen M. L; Puhakka, J. A. 2003. Optimization of Metal Sulphide Precipitation in Fluidized-Bed Treatment of Acidic Wastewater. *Water Research.* 37:255-266.
- Kaksonen, A. H; Franzmann, P. D. y Puhakka, Jaakko A. 2003a. Performance and Ethanol Oxidation Kinetics of a Sulfate Reducing Fluidized-Bed Reactor Treating Acidic Metal-Containing Wastewater. *Biodegradation.* Vol. 14: 207-217.
- Kaksonen, A. H; Franzmann, P. D. y Puhakka, J. A. 2004. Effect on hydraulic retention time and sulfide toxicity on ethanol and acetate oxidation in sulfate-reducing metal-precipitating fluidized-bed reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 86 (3): 332-343.
- Leschine, B. S. 1995. Cellulose degradation in anaerobic environments. *Annual Reviews Microbiol.* 49. 399 - 426.
- Manna, M; Sanjay, K. y Shekhar R. 2003. Electrochemical cleaning of soil contaminated with a dichromate lixiviant. *Int. J. Mineral Processing.* 72: 401-406.
- Medrano, R. H y Gálan, W. L. 2000. Biotecnología de minerales. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Docuimagen S.A. de C.V. 342 pag.
- Ruwisch, C. R. 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfide in culture of sulfate reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods.* 4 (1). 33-36.
- SEMARNAP. 2000. Identificación y Caracterización de Sitios Contaminados con Residuos Peligrosos. 19 Pág. Información proporcionada por la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. INE, México.
- Suèr, P, Gitye, K and Allard, B. 2003 Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation, *Environ. Sci. Technol.* 37:177-181.
- Van Cauwenberghe, L, *Electrokinetics*, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburg SA. 1997. Pp 21.

- Virkutyte, J; Sillanpää, M. y Latostenmaa. 2002. Electrokinetic soil remediation - critical overview. *Sci. Total Environ.* 289: 97-121.
- Vissser, A.; hulshoff Pol, L. W. and Lettinga, G. 1996. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Wat. Sci. Tech.* 33, 99-110.