



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“ELECTORREMEDIACIÓN DE METALES PESADOS Cd Y Ni,
DE LOS PASIVOS AMBIENTALES DE SUELO CONTAMINADO,
GENERADO POR DERRAMES DE PETRÓLEO EN EL CANTÓN
JOYA DE LOS SACHAS, SECTOR LA PARKER.”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL

AUTOR: CRISTIAN GEOVANNY CARRERA GUAMINGO

TUTOR: Dr. FAUSTO YAULEMA GARCÉS

Riobamba - Ecuador

2018

©2018, Cristian Geovanny Carrera Guamingo

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: **“Electrorremediación de metales pesados Cd y Ni, de los pasivos ambientales de suelo contaminado, generado por derrames de petróleo en el cantón Joya de Los Sachas, sector La Parker.”** de responsabilidad del señor: Cristian Geovanny Carrera Guamingo, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Fausto Manolo Yaulema Garcés

PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Dr. Wilian Marcelo Bravo Morocho

**DIRECTOR DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

Ing. Carlos Medina Serrano

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Cristian Geovanny Carrera Guamingo, 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, 2018

Cristian Geovanny Carrera Guamingo

2200098875

Yo, Cristian Geovanny Carrera Guamingo 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.

Cristian Geovanny Carrera Guamingo

DEDICATORIA

Principalmente a Dios nuestro padre celestial que en nuestras vidas siempre nos colma de amor y bendiciones, a mi querida familia principalmente a mis padres, mi hermano, por ser parte de este proyecto de vida, por ese apoyo incondicional y ante nada por creer en mi capacidad. En especial a mi madre y mi princesa Alenna, por ser fuente de motivación e inspiración.

Cristian

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	VII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
LISTA DE ANEXOS	XIV
RESUMEN	XV
ABSTRACT	XVI
INTRODUCCIÓN	1
Identificación del problema	1
Justificación de la investigación	2
OBJETIVOS	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO I	
1 MARCO TEÓRICO	4
1.1 Antecedentes de investigación	4
1.2 Marco conceptual	7
1.2.1 El suelo	7
1.2.1.1 Importancia del suelo.....	7
1.2.1.2 Propiedades del suelo.....	7
1.2.1.3 Características y parámetros que influyen en la movilidad de los contaminantes en el suelo.....	8
1.2.1.3.1 La estratificación del suelo.....	9
1.2.1.3.2 Heterogeneidad.....	9
1.2.1.3.3 Densidad.....	9
1.2.1.3.4 Tamaño de partícula.....	10
1.2.1.3.5 Color del suelo (matriz).....	10
1.2.1.3.6 Permeabilidad.....	11
1.2.1.3.7 Mineralogía de las arcillas.....	11
1.2.1.3.8 Capacidad amortiguadora de los suelos.....	12
1.2.1.3.9 pH. 12	
1.2.1.3.10 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	12
1.2.1.4 Contaminación del suelo.....	13

1.2.1.4.1	¿Qué es un suelo contaminado?	13
1.2.1.4.2	Distribución de contaminantes.....	13
1.2.2	<i>Principales fuentes de contaminación del suelo por metales pesados.</i>	14
1.2.2.1	Industria petroquímica.	14
1.2.2.1.1	Producción de petróleo en Ecuador.....	15
1.2.2.2	Minería.....	15
1.2.2.3	Agricultura.	15
1.2.3	<i>Metales pesados.</i>	16
1.2.3.1	Toxicología de metales seleccionados.	17
1.2.3.1.1	Cadmio (Cd).....	17
1.2.3.1.1.1	Principales efectos sobre la salud humana.	17
1.2.3.1.2	Níquel (Ni).	18
1.2.3.1.2.1	Principales efectos sobre la salud humana.	19
1.2.3.2	Sistemas para la eliminación de metales pesados.	19
1.2.4	<i>Normativas.</i>	19
1.2.4.1	Normativas nacionales aplicables para límites máximos permisibles en suelos.	19
1.2.4.1.1	Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Ambiente: Acuerdo ministerial No. 061 Reforma del libro VI del TULSMA.	19
1.2.4.1.1.1	Anexo 2 del libro VI del TULSMA: norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.	20
1.2.4.1.2	Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAOHE): Decreto Ejecutivo 1215.	21
1.2.4.2	Normativas extranjeras aplicables para límites máximos permisibles en suelos.	21
1.2.5	<i>Tecnologías de remediación de suelos.</i>	22
1.2.5.1	Descripción de las tecnologías de remediación de suelos.....	22
1.2.5.1.1	Tratamientos Biológicos.	23
1.2.5.1.2	Tratamientos Térmicos.	23
1.2.5.1.3	Tratamientos Físico-Químicos.....	23
1.2.6	<i>Electrorremediación.</i>	24
1.2.6.1	Mecanismos de remoción.....	25
1.2.6.1.1	Proceso de electroósmosis en el tratamiento de suelos.	26
1.2.6.1.2	Proceso de electromigración en el tratamiento de suelos.....	28
1.2.6.1.3	Proceso de electroforesis en el tratamiento de suelos.	29
1.2.6.1.4	Proceso de electrolisis en el tratamiento de suelos.	29
1.2.6.1.5	Calentamiento electroquímico en el tratamiento de suelos.	31
1.2.7	<i>Tecnología del proceso de remediación electrocinética de suelos.</i>	33
1.2.7.1	Electrodos: Materiales y disposición.	33

1.2.7.2	Uso de fluidos de mejora en procesos de remediación electrocinética.	35
1.2.7.3	Ventajas y limitaciones	36
1.2.7.4	Tiempo y costos de la remediación.	36
1.2.7.5	Usos del suelo después del tratamiento.....	36

CAPÍTULO II

2	METODOLOGÍA	37
2.1	Caracterización del suelo.....	37
2.1.1	Muestreo.	37
2.1.2	Ubicación del área muestreada.....	38
2.1.3	Preparación de la muestra.	38
2.1.4	Caracterización física, fisicoquímica y mineralógica de la muestra de suelo.	38
2.1.4.1	Determinación del tamaño de partícula.....	38
2.1.4.2	Determinación de la densidad aparente:	39
2.1.4.3	Determinación de la densidad real:	39
2.1.4.4	Determinación de la porosidad.....	40
2.1.4.5	Determinación de la acidez del suelo (pH), y la conductividad eléctrica (CE).....	40
2.1.4.6	Caracterización mineralógica y elemental de la muestra de suelo contaminada con metales pesados.....	41
2.1.4.7	Otros parámetros analizados.	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.	43
2.2.5	Diagrama experimental de operación.	44
2.2.6	Método estadístico.	45

CAPÍTULO III

3	RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
3.1	Caracterización física, química y mineralógica de la muestra de suelo.	46
3.1.1	Caracterización física de la muestra de suelo.	46
3.1.2	Caracterización físico-química de la muestra de suelo.	47
3.1.3	Caracterización química de la muestra de suelo.	48
3.1.3.1	Análisis químico toxicológico de la muestra de suelo.	48
3.1.3.2	Análisis químico semi-cuantitativo por Microscopia Electrónica de Barrido con Microanálisis de Rayos X.	49

3.1.4	<i>Caracterización mineralógica de la muestra de suelo</i>	50
3.2	Identificación de los potenciales óptimos de remediación	51
3.2.1	<i>Pruebas estadísticas</i>	53
3.2.1.1	Análisis de varianzas ANOVA	53
3.2.1.2	Prueba de Tukey.....	55
3.3	Análisis de los fenómenos de transporte mediante estudios de espectroscopia de absorción atómica y SEM	57
3.3.1	<i>Migración iónica de cadmio y níquel en el tratamiento electrocinético</i>	57
3.3.1.1	Migración iónica de cadmio y níquel en la CELDA.....	58
3.3.1.2	Migración iónica de cadmio y níquel en los pozos	60
3.3.1.2.1	Enriquecimiento de cadmio y níquel en los pozos anódico y catódico.....	60
3.3.1.3	Balance de masas de cadmio y níquel presente en la celda y los pozos.....	62
3.3.2	<i>Análisis de microscopia de barrido electrónico</i>	64
	CONCLUSIONES	65
	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Antecedentes de investigación de tratamientos electrocinéticos.	6
Tabla 2-1:	Características fluidodinámicas del suelo en función de la textura y tamaño de partícula.	10
Tabla 3-1:	Tamaño de partícula según el departamento de agricultura de U.S.....	10
Tabla 4-1:	Criterios de calidad del suelo (T1), Criterios de remediación (T2) para metales pesados Cd, Ni, Pb en suelos contaminados.....	20
Tabla 5-1:	Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.	21
Tabla 6-1:	Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.	21
Tabla 7-1:	Criterios de la BLM (Bureau of Land Management) USA para usos de suelos....	21
Tabla 8-1:	Técnicas de tratamientos para la remediación de suelos contaminados en función a su ubicación de proceso y tipo de tratamiento.....	22
Tabla 9-1:	Cuadro comparativo de tecnologías de tratamientos físico-químicas en la remoción de contaminantes para suelos.	24
Tabla 10-1:	Fluidos de mejora aplicados a problemas generados en electrorremediación.	35
Tabla 11-2:	Arreglo de tamices para el ensayo de granulometría.....	39
Tabla 12-2:	Análisis físicos, químicos y físico-químicos iniciales de la muestra de suelo.	41
Tabla 13-2:	Escenarios experimentales de operación.	45
Tabla 14-3:	Caracterización física inicial de la muestra de suelo.	46
Tabla 15-3:	Caracterización físico-química inicial de la muestra de suelo.....	47
Tabla 16-3:	Concentraciones de Cd y Ni iniciales en la muestra de suelo sin tratamiento.....	48
Tabla 17-3:	Caracterización química elemental, inicial de la muestra de suelo.	49
Tabla 18-3:	Composición mineralógica inicial de la muestra de suelo.....	50

Tabla 19-3: Resultados obtenidos después de los tratamientos electrocinéticos.	51
Tabla 20-3: Resultados durante la prueba, homogeneidad de varianzas.....	54
Tabla 21-3: Resultados obtenidos mediante la prueba estadística ANOVA.....	54
Tabla 22-3: Resultados obtenidos mediante la prueba de Tukey para cadmio.	55
Tabla 23-3: Resultados obtenidos mediante la prueba de Tukey para níquel.....	56
Tabla 24-3: Criterios de discriminación iónica de los iones metálicos Cd y Ni.	57
Tabla 25-3: Perfil de concentración de Cd y Ni presente en la celda de electrorremediación..	58
Tabla 26-3: Contenido total de Cd y Ni en los pozos después del tratamiento.....	60
Tabla 27-3: Balance del níquel durante el proceso de electrorremediación.....	62
Tabla 28-3: Balance del cadmio durante el proceso de electrorremediación.....	63
Tabla 29-3: Caracterización química elemental final de la muestra de suelo.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Esquema general de las fracciones que componen un suelo.	8
Figura 2-1: Propagación de un vertido contaminante en función de la estratificación del suelo.	9
Figura 3-1: Valores típicos de permeabilidad en función de la textura del suelo.....	11
Figura 4-1: Fuentes de procedencia de metales pesados en suelos.	16
Figura 5-1: Migración de las especies iónicas por la acción de un campo eléctrico.	25
Figura 6-1: Fundamentos del proceso de electroósmosis en suelos.	26
Figura 7-1: Fundamentos del proceso de electromigración en suelos.....	28
Figura 8-1: Fundamentos del proceso de electrolisis en la remediación de suelos.	31
Figura 9-1: Tipos, posición y disposición de electrodos.	34
Figura 10-2: Sector La Parker, lugar donde se tomaron las muestras.	37
Figura 11-2: Celda de electrorremediación para tratar suelos contaminados con metales pesados.	42
Figura 12-2: Diagrama experimental del proceso electrocinético.....	44
Figura 13-3: Concentraciones de Cd y Ni antes y después del tratamiento durante 48h.	52
Figura 14-3: Eficiencia de remoción (%) alcanzada mediante electrorremediación.	53
Figura 15-3: Relación de la concentración final de Cd y Ni, entre los diferentes tratamientos. 56	
Figura 16-3: Perfil de concentración del Cd y Ni a ciertos volúmenes, durante de 48 h, a 45V.	59
Figura 17-3: Velocidad de migración iónica del níquel hacia los pozos anódico y catódico....	61
Figura 18-3: Masa acumulada de níquel en los pozos anódico y catódico.....	61
Figura 19-3: Imágenes de la muestra tratada obtenidas por microscopia de barrido electrónico.	64

LISTA DE ANEXOS

- Anexo A:** Normativas ambientales ecuatorianas aplicables RAOHE 1215, TULSMA.
- Anexo B:** Caracterización de la muestra de suelo contaminada con metales pesados.
- Anexo C:** Diseño del proceso experimental y las condiciones iniciales de operación, aplicados al tratamiento electrocinético.
- Anexo D:** Resultados de los análisis de electroremediación aplicados a la muestra de suelo contaminados con metales pesados Cd y Ni.
- Anexo E:** Galería fotográfica.

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue remediar suelos contaminados con metales pesados, cadmio (Cd) y níquel (Ni) generado por derrames de petróleo, mediante la técnica de electrorremediación. En este estudio se empleó muestras de suelo tomadas en el sector La Parker del cantón Joya de los Sachas, para saber sus propiedades se efectuó una caracterización físico-química y mineralógica. El proceso de electrorremediación se llevó a cabo en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, mediante la utilización de una celda de vidrio de (25x10x13) cm, 1200 cm³ de capacidad, la distancia entre los electrodos es de 15 cm, con pozos de 2.5 cm cada uno, cada tratamiento duró 48 horas, se trabajó con muestras de 600 g de suelo, acondicionadas con una solución de sulfato de hierro 0,1 M, como agente humectante, y en los pozos anódico y catódico se empleó soluciones electrolíticas, ácido acético y ácido fosfórico 0.1 M respectivamente. Luego de llevarse a cabo los ensayos de electrorremediación para tratar suelos contaminados con Cd y Ni, se concluyó que, aplicando un voltaje constante de 45 V, a 0.24 A, se puede lograr altas eficiencias de remoción, 93.7 % para cadmio y 85.1 % para níquel, también se verificó la migración iónica de los metales en el sistema, presentando una tendencia mayoritaria de desplazamiento hacia la región catódica. A partir de estos resultados se recomienda realizar un post tratamiento al suelo, combinado con técnicas de fitorremediación.

Palabras clave: <CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES> <BIOTECNOLOGÍA>, <CADMIO (Cd)>, <ELECTRORREMEDIACIÓN>, <MIGRACIÓN IÓNICA >, <NÍQUEL (Ni)>, <PETRÓLEO>, <VOLTAJE>.

ABSTRACT

The objective of this investigation was to remedy soils contaminated with heavy metals, cadmium (Cd) and nickel (Ni) generated by oil spills, by means of the electro remediation technique. In this study, soil samples taken in the La Parker sector of the Joya de los Sachas area were used, to know their properties, a physicochemical and mineralogical characterization was made. The electro remediation process was carried out in the laboratories of the Faculty of Sciences of the Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, by using a glass cell of (25x 10x 13) cm, 120 cm³ capacity, the distance between the electrodes is 15 cm, with wells of 2.5 cm each, each hard treatment 48 hours, we worked with samples of 600 g of soil, conditioned with a solution of 0.1 M iron sulphate, as a wetting agent, and in the anodic and the electrolyte solution, acetic acid and 0.1 M phosphoric acid respectively were used. After carrying out the electro remediation test to treat the soils contaminated with Cd and Ni, it was concluded that, applying a constant voltage of 45 V, at 0.24 A, high removal efficiencies can be achieved, 93.7 % for cadmium and 85.1 % for nickel, the ionic migration of the metals in the system was also verified, presenting a majority tendency of displacement towards the cathodic region. From these results it is recommended to carry out a post treatment to the soil, combined with phytoremediation techniques.

Keywords: <EXACT AND NATURAL SCIENCES>, <BIOTECHNOLOGY>, < CADMIUM (Cd)>, <ELECTRORREMEDICATION>, <IONIC MIGRATION>, <NICKEL (Ni)>, <OIL>, <VOLTAGE>.

INTRODUCCIÓN

Identificación del problema

La naturaleza del suelo es un factor muy importante, ya que le permite funcionar como un soporte mecánico y como fuente de nutrientes, sus principales características físicas, químicas y biológicas en su mayor parte se ven afectadas por las actividades antropogénicas, repercutiendo en su capacidad regenerativa y productiva, (Mallea, 2010; citado en Alcaíno Concha, 2012: p.10), causando diversos impactos ambientales los cuales afectan directamente a la salud de la población expuesta (García-Hernández, Vargas-Ramírez, & Reyes-Cruz, 2010, p.2).

En el Ecuador la contaminación por metales pesados se debe principalmente a las actividades mineras e hidrocarburíferas, en las principales provincias donde hay diferentes procesos de exploración, explotación, transporte y refinación de hidrocarburos, accidentalmente se producen roturas en las tuberías causando derrames de petróleo que contaminan el agua, suelo, flora y fauna, causando graves problemas ambientales y socioeconómicos.

En el sector La Parker cantón Joya de los Sachas, las distintas actividades petroleras cada año generan miles de toneladas de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos en concentraciones mayores a las permitidas por las normativas ambientales vigentes, y sin que sobre estos se haya aplicado un correcto tratamiento de remediación, generando significativos pasivos ambientales.

La exposición a las condiciones climáticas prevalentes del lugar, pueden ocasionar una propagación de los contaminantes por medios físicos, o bien una transformación de los residuos con el consecuente desplazamiento químico de los elementos potencialmente tóxicos, como la lixiviación de metales pesados que alteran la estructura del suelo y los niveles freáticos del agua, así afectando al entorno ambiental y la salud de la población expuesta.

Justificación de la investigación

En la actualidad se ha desarrollado una variedad de tecnologías enfocadas a la remediación de suelos contaminados con pasivos ambientales. Sin embargo, a pesar de la existencia de estas tecnologías, se continúa realizando investigación orientada a mejorar la eficiencia de las ya existentes, así como el desarrollo de técnicas innovadoras, por lo cual muchas de ellas se encuentran en etapa de investigación para determinar su factibilidad técnica y económica” (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007, p.130).

En los tratamientos físicos y químicos la electrorremediación es una tecnología emergente y prometedora, que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en suelos, lodos y sedimentos contaminados (García, Ramírez y Reyes, 2011, p.24).

En nuestro país, existen pocos estudios sobre remediación de suelos contaminados con metales pesados; consideremos que muchos de estos contaminantes llegan al suelo como destino final, provocados por ciertas actividades, entre ellas las petroleras, siendo responsables directas por dicha contaminación.

A lo largo del país tenemos diferentes casos de contaminación por metales pesados en áreas extensas y de difícil acceso, por ende, es trabajoso transportar estos suelos contaminados a un centro de tratamiento ambiental “ex-situ”, viéndose reflejados problemas como: transporte, tiempo, costos y riesgos etc. Por esta razón se presenta al tratamiento electrocinético como una alternativa viable para tratar suelos contaminados, afectados por las actividades hidrocarburíferas, mediante la aplicación de una diferencia de potencial y la inyección de soluciones humectantes en el suelo, movilizandolos iones presentes hacia los electrodos, así aislando el contaminante para su recuperación, tratamiento y/o disposición final. Esta técnica se hace atractiva por ser “in-situ”, amigable con el medio ambiente, y principalmente no involucra costos excesivos para su implementación y aplicación frente a las otras tecnologías de tratamiento.

OBJETIVOS

Objetivo general

Electrorremediar metales pesados Cd y Ni, de los pasivos ambientales de suelo contaminado, generado por derrames de petróleo en el cantón Joya de los Sachas, sector La Parker.

Objetivos específicos

- Determinar las características físico-químicas y mineralógicas del suelo contaminado.
- Identificar los potenciales óptimos para la remediación de metales pesados en el suelo.
- Analizar los fenómenos de transporte de los metales pesados en base a los estudios de espectroscopia de absorción atómica y microscopía de barrido electrónico SEM.

CAPITULO I

1 MARCO TEÓRICO.

1.1 Antecedentes de investigación.

La labor minera ha sido un factor fundamental en el crecimiento económico de México, el auge de esta industria ha estado aunado a la producción de diferentes tipos de residuos. Los diferentes procedimientos mineros, tales como la exploración, explotación, beneficio, fundición, refinación, provocan numerosos impactos ambientales como el destrozado de la vegetación y la operación de presas, que en su mayoría fueron depositados sin considerar sus posibles afectaciones ambientales, y que traen consigo el arrastre de residuos peligrosos, la descarga de aguas residuales y la emisión de polvo (García-Hernández, Vargas-Ramírez y Reyes-Cruz, 2010).

En Chile existen varias actividades económicas que poseen potencial de contaminar el suelo, en especial la actividad minera, uno de los pilares más importantes de la economía chilena, en la etapa de procesamiento se resume en los procesos hidrometalúrgicos y los pirometalúrgicos. Uno de los grupos de contaminantes generado por estos procesos son los metales, los cuales se pueden dispersar mediante un medio líquido, como sucede en la lixiviación de residuos mineros, dispuestos en botaderos o tranques. También por vía aérea, mediante emisiones atmosféricas de fundiciones y de material particulado proveniente de las distintas operaciones mineras y los tranques de relaves (Almendras, M., 2008, citado en Alcaíno Concha, 2012).

En diversos estudios de investigación el empleo de la electrorremediación ha permitido alcanzar eficiencias de remoción cercanas al 100 %, principalmente si la contaminación es causada por un solo metal [Pb]. En la práctica en campo, los resultados han sido variables dependiendo del tipo de suelo, el tipo de contaminante y la variación tecnológica utilizada. Con el motivo de poder controlar y mejorar la remoción de los contaminantes orgánicos e inorgánicos, se propuso algunas variaciones a la técnica (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007).

Remoción mejorada. Este método simboliza mantener soluble el contaminante mediante aditivos y la selección del agente químico debe considerar el tipo de contaminante y las condiciones del suelo. Se puede agregar ácidos para desorber metales, sin embargo, no es recomendable utilizar ácidos fuertes porque puede alterar la composición original del suelo (principalmente el contenido de materia orgánica). Para despolarizar la reacción en el cátodo y evitar el cambio súbito de pH

se ha probado con éxito el uso de ácido acético (Acar y Alshawabken 1993, Puppala et al. 1997). Cuando el suelo presenta carbonatos, fosfatos, hidróxidos y sulfuros, ya sea en depósitos o en altas concentraciones, se requieren grandes tiempos de remediación o la adición de mayores cantidades de agentes mejoradores (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007).

Algunos estudios han adicionado (EDTA) ácido etilen diaminotetra acético, al apartado del cátodo para aumentar la remoción de metales, su eficiencia es cercana al 100 % (Reed et al. 1995, Wong et al. 1997, Amrate y Akretche 2005). Desde 1987 en los Estados Unidos de Norteamérica (EUA) se han aplicado técnicas de electroremediación a nivel comercial para restaurar suelos contaminados con compuestos orgánicos e inorgánicos (residuos peligrosos y radioactivos, metales, solventes, entre otros), así mismo se han realizado demostraciones a nivel piloto y de campo para determinar la efectividad de la técnica (USEPA 1995, 1997, citado en De La Rosa-Pérez et al., 2007).

En los siguientes ejemplos se muestra el potencial de la tecnología de electroremediación para remover diversos tipos de contaminantes.

- En 1996 se realizó una demostración de extracción de plomo de un campo de pruebas balísticas de la armada norteamericana. Los resultados mostraron una disminución del nivel de contaminación de 4500 mg/Kg a menos de 300 mg/Kg de plomo en 30 semanas de operación (USAEC 1997, citado en De La Rosa-Pérez et al., 2007).
- En 1997 la empresa Environmental & Technology Services reportó la remediación de un sitio de 3700 m² y 21 m de profundidad, contaminado con compuestos orgánicos volátiles, BTEX e hidrocarburos totales derivados del petróleo, en 12 meses. Se obtuvieron eficiencias mayores al 90 % con un costo entre 17 y 50 dólares por tonelada de suelo (Loo 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 alternando	6 h (H)	Vidrio 2800 cm ³ 30x8x12 cm	5 cm 10 cm 15 cm	Grafito Hierro e = 1 cm	sin	E: FRX 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] (Fe ₂ (SO ₄) 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 2000 cm 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 CH ₃ COOH-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 %

Nota: Detalle bibliográfico de experimentos destacados en electrorremediación. (EAA: espectroscopía de absorción atómica).

Realizado por: Cristian Carrera, 2018,

1.2 Marco conceptual.

Cada vez más, los asuntos ambientales están recibiendo más atención a través del mundo debido a que el público está más consciente al respecto y los gobiernos se están preocupando más y están ejerciendo más presión (ARPEL., 2013). Hoy en día existen varias actividades económicas con potencial de contaminar el suelo, tales como la actividad forestal, agrícola y minera. En especial la actividad minera, produce varios impactos ambientales por la gran cantidad de residuos generados en todos sus procesos (Alcaíno Concha, 2012).

1.2.1 El suelo.

El suelo, constituye uno de los recursos naturales más importantes con el que contamos al ser el substrato que sustenta la vida en el planeta. Desde el punto de vista edáfico, un suelo es un cuerpo natural tridimensional formado por la progresiva alteración física y química de un material original o roca madre a lo largo del tiempo, bajo unas condiciones climáticas y topográficas determinadas y sometido a la actividad de organismos vivos (Ortiz Bernad et al., 2007). A lo largo de su evolución el suelo se ha compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos y gases, que se caracterizan por tener horizontes o capas diferenciales, resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias y transformaciones de energía y materia a través del tiempo, y cuyo espesor puede ir desde la superficie terrestre hasta varios metros de profundidad (Sposito, 1989 citado en Volke Sepúlveda, Velasco Trejo y De la Rosa Pérez, 2005).

1.2.1.1 Importancia del suelo.

La importancia del suelo reside en que es un componente de origen natural dinámico y vivo, que constituye la interfaz entre la atmósfera, la litósfera, la biósfera y la hidrósfera, medios con los que mantiene un constante intercambio de materia y energía. El suelo es un elemento frágil, un recurso natural no renovable puesto que su velocidad de formación y regeneración es muy lenta, mientras que los procesos que contribuyen a su degradación, deterioro y destrucción son mucho más rápidos. Por esta razón es importante hacer conciencia pública sobre este aspecto y establecer medidas ambientales y políticas de actuación que garanticen la protección y conservación de los suelos (Ortiz Bernad et al., 2007, p.7).

1.2.1.2 Propiedades del suelo.

Como expresan (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005) el suelo constituye un recurso natural de gran importancia, que desempeña funciones en la superficie terrestre como reactor natural y

hábitat de organismos, así como soporte de infraestructura y fuente de materiales no renovables (Sposito, 1989). Entre las propiedades más importantes tenemos la composición mineral, ya que constituye la mayor parte de la estructura de un suelo (Figura 1-1). En orden de abundancia, los elementos más comúnmente encontrados en los minerales son: $O > Si > Al > Fe > C > Ca > K > Na > Mg > Ti$. Los minerales se dividen en primarios y secundarios:

- **Minerales primarios** se encuentran constituidos principalmente por O y Si y forman silicatos de estructuras Si-O (grava y arena).
- **Minerales secundarios**, provenientes de procesos de disolución y precipitación, son de suma importancia debido a su superficie de reacción, y a que sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica, lo que le confiere la parte activa de un suelo (arcillas).

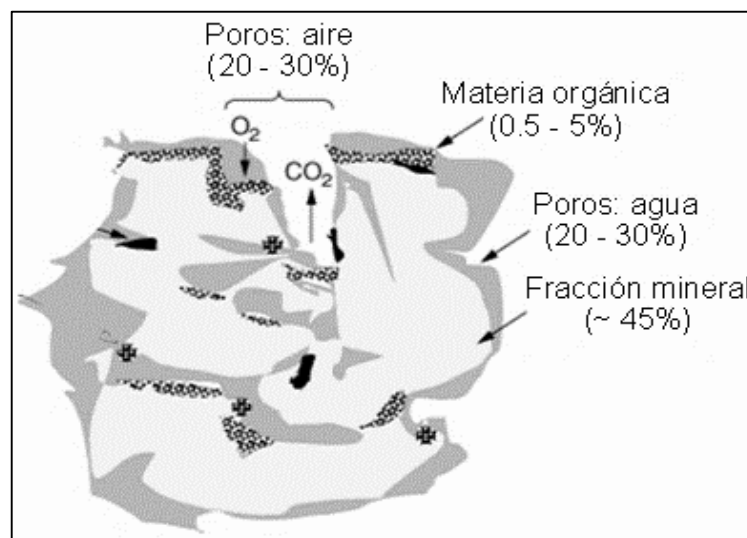


Figura 1-1: Esquema general de las fracciones que componen un suelo.

Fuente: (Instituto Nacional de Ecología).

1.2.1.3 Características y parámetros que influyen en la movilidad de los contaminantes en el suelo.

Generalmente los suelos están caracterizados por propiedades físicas como: (estructura, textura, porosidad, capacidad de retención de agua, densidad aparente), químicas y físico-químicas (pH, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico, etc.) que los diferencian entre sí y del material original. A continuación, se detallan las principales características y parámetros tomadas en cuenta por las tecnologías de remediación.

1.2.1.3.1 La estratificación del suelo.

Es frecuente encontrar capas de naturaleza distinta en un mismo suelo, como la presencia de arcillas más o menos expansivas en suelos básicamente arenosos, que pueden alterar de manera importante las propiedades fluidodinámicas de dicho suelo. Las capas de baja permeabilidad dificultan el flujo de fluidos dando lugar al estancamiento de los mismos. Sin embargo, a través de capas arenosas de gran porosidad, el flujo hidráulico es muy elevado. Este fenómeno determina la aplicación de técnicas de remediación basadas en el lavado (López y López, 2013, p.17).



Figura 2-1: Propagación de un vertido contaminante en función de la estratificación del suelo.

Fuente: (López y López, 2013, p.17)

1.2.1.3.2 Heterogeneidad.

Un suelo demasiado heterogéneo puede impedir el uso de tecnologías *in situ* que dependan del flujo de un fluido. Pueden crearse canales indeseables de fluidos en las capas arenosas y arcillosas, dando como resultado tratamientos inconsistentes (Van Deuren et al. 1997, citado en Volke S y Velasco T, 2002, p. 15).

1.2.1.3.3 Densidad.

Se puede distinguir dos tipos de densidades de acuerdo a la densidad de sus componentes sólidos y la del conjunto del suelo, incluyendo los espacios intersticiales entre los poros de los agregados del suelo. Los tipos de densidades por lo tanto serán: La (ρ_{re}) de un suelo depende principalmente de la proporción de la materia orgánica e inorgánica presente. La (ρ_{ap}) del suelo es un buen indicador de importantes características del suelo, tales como porosidad, grado de aireación y capacidad de drenaje (Ingaramo., 2003, citado en Moreno Ascencio, 2017).

1.2.1.3.4 Tamaño de partícula.

Por regla general, cuanto más fina sea la textura del suelo, más baja es la permeabilidad de dicho suelo, es importante considerar esta propiedad, ya que la relación área/volumen de los diferentes tipos de partícula, tienen un impacto directo sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, y por consiguiente en las tecnologías de remediación. En general, los materiales no consolidados (arenas y gravas finas) son más fáciles de tratar (López y López, 2013; Volke y Velasco Trejo, 2002).

Tabla 2-1: Características fluidodinámicas del suelo en función de la textura y tamaño de partícula.

Textura del suelo	Tamaño de partícula (mm)	Tasa de percolación (min/cm)
Grava	> 2,0	< 0,4
Arena gruesa	0,5-2,0	0,4 – 2,0
Arena mediana	0,25-0,5	2,0 -6,0
Arena fina	0,1-0,25	6,0 – 12,0
Arena muy fina	0,05-0,1	12,0 – 24,0
Limo	0,002-0,05	24,0 – 48,0
Arcilla	< 0,002	> 48

Fuente: (López y López, 2013, p.26)

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Tabla 3-1: Tamaño de partícula según el departamento de agricultura de U.S.

mm	0.002	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.0	
Arcilla	Limo		Muy fina	Fina	Mediana	Gruesa	Muy gruesa	Grava
ARENA								

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

Realizado por: Cristian Carrera, 2018.

1.2.1.3.5 Color del suelo (matriz).

El color del suelo refleja la composición, así como las condiciones pasadas y presentes de óxido-reducción del suelo. Está determinado generalmente por el revestimiento de partículas muy finas de materia orgánica humificada (oscuro), óxidos de hierro (amarillo, pardo, anaranjado y rojo), óxidos de manganeso (negro) y otros, o puede ser debido al color de la roca parental. (Moreno Ascencio, 2017)

1.2.1.3.6 Permeabilidad.

Se refiere a la facilidad o dificultad con la que un líquido puede fluir a través de un medio permeable. La permeabilidad de un suelo es uno de los factores que controla la efectividad de tecnologías in situ (Sellers 1999). En general, una baja permeabilidad en el suelo disminuye la efectividad de la mayoría de las tecnologías de remediación. La permeabilidad de un suelo se expresa mediante el coeficiente de permeabilidad (K). En la Figura 3-1, se muestran valores típicos de permeabilidad en función de la textura del suelo (López y López, 2013).

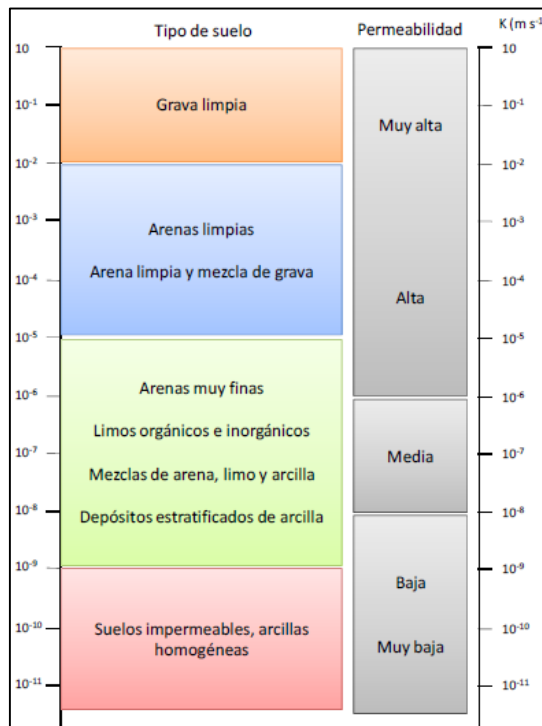


Figura 3-1: Valores típicos de permeabilidad en función de la textura del suelo.

Fuente: (López y López, 2013, p.16).

1.2.1.3.7 Mineralogía de las arcillas.

Sobre un rango de pH comprendido entre 5 y 6, los minerales arcillosos presentan una carga variable negativa proveniente de la ruptura de las uniones silicio-oxígeno-silicio (Si-O-Si) o aluminio-oxígeno-aluminio (Al-O-Al) en los extremos de los cristales (Besoain, 1985, p. 37). Los grupos SiOH son ácidos débiles, con una constante de disociación en el orden de 10⁻¹⁰, sólo en condiciones de alcalinidad presentan cargas negativas de importancia en el intercambio iónico (Fassbender, 1975, p. 121; Besoain, 1985, citado en Aragón T, 2013, p. 7).

1.2.1.3.8 Capacidad amortiguadora de los suelos.

El poder amortiguador se basa en la capacidad que el suelo tiene para inactivar los efectos negativos de los contaminantes, transformándolos en especies no nocivas para el ambiente. Este proceso se realiza de forma natural (Mosquera Cisneros, 2014, p.7). Como ya se ha señalado, las propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas y biológicas del suelo verifican en gran medida los periodos biogeoquímicos superficiales, en los que ejercen como un reactor complejo que se ayuda como elemento protector de otros medios más sensibles frente a elementos contaminantes (Ortiz Bernad et al., 2007, p.10).

Así, el suelo desempeña su labor protectora a través de su poder de amortiguación o capacidad natural de limpieza del contaminante. Esta disminución de los elementos contaminantes se realiza, entre otras, a través de reacciones de complejación, adsorción, desorción, precipitación y disolución, reacciones de óxido-reducción y ácido-base entre otras reacciones derivadas de procesos metabólicos. Todas estas reacciones están fuertemente controladas por propiedades del suelo como su estructura, textura, porosidad, capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.), pH, Eh y la actividad microbiológica (Ortiz Bernad et al., 2007, p.10).

En cualquier ocasión, hay que tener muy en cuenta que el poder amortiguador de un suelo es limitado y cuando se rebasa, el suelo deja de ser eficiente como sumidero de la contaminación, llegando incluso a invertirse el curso, y a convertirse en una fuente de contaminación para los organismos del suelo y para el medio circundante (Ortiz Bernad et al., 2007, p.10).

1.2.1.3.9 pH.

El pH del suelo define el grado de adsorción de iones por las partículas del suelo, afectando así su movilidad, solubilidad, disponibilidad y formas iónicas de un contaminante y otros constituyentes del suelo (Alexander 1994). La solubilidad de muchos contaminantes inorgánicos se altera en función del pH y normalmente su movilidad se reduce con altos valores (Volke y Velasco Trejo, 2002, p.18). El pH afecta la carga superficial de las arcillas, la materia orgánica y los óxidos de hierro y aluminio e influye en la formación de complejos de metales con la materia orgánica (Aragón Tobar, 2013, p.7).

1.2.1.3.10 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una muestra de suelo o de alguno de sus componentes, expresa: el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos que pueden ser

intercambiados por unidad de masa seca, bajo unas condiciones dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida y una relación de masa-solución dada (Morales et al., 2011 citado en Moreno Ascencio, 2017). También se entiende por intercambio catiónico, a los procesos reversibles por los cuales las partículas sólidas del suelo adsorben iones de la fase acuosa, desadsorben al mismo tiempo cantidades equivalentes de otros cationes y establecen un equilibrio entre ambas fases. Entre los cationes cambiabiles en el suelo se presentan principalmente: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e H^+ (Fassbender, 1975, citado en Aragón T, 2013, p. 9).

1.2.1.4 Contaminación del suelo.

1.2.1.4.1 ¿Qué es un suelo contaminado?

La Ley 10/1998, de 21 de abril de residuos, define como “SUELO CONTAMINADO todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para medio ambiente y la salud humana, según los estándares determinados por el gobierno” (citado en: Sabroso G y Pastor E, 2004).

Según el (TULSMA, 2015) “es todo aquel cuyas características físicas, químicas y biológicas naturales, han sido alteradas debido a actividades antropogénicas y representa un riesgo para la salud humana o el medio ambiente”.

1.2.1.4.2 Distribución de contaminantes.

Según Gristo y Salvarrey, en el año 2006 “los procesos responsables de la distribución de los contaminantes en el ambiente son entre otros: lixiviación, absorción, foto-descomposición, degradación biológica, dispersión, escorrentía, volatilización. Como consecuencia de estos procesos las sustancias alcanzan diferentes compartimientos del ambiente y por diferentes mecanismos llegan a los seres humanos, animales y plantas. Entre las vías de exposición más importantes se encuentran”:

- **Oral;** por ingesta de suelo, agua subterránea o superficial contaminadas (o indirectamente a través del consumo de productos de origen animal o vegetales provenientes del sitio).
- **Inhalación;** de contaminantes presentes en aire, volátiles o presentes en material particulado.
- **Absorción dérmica;** contacto del contaminante presente en suelo o agua con la piel.

1.2.2 Principales fuentes de contaminación del suelo por metales pesados.

Las principales fuentes de sitios contaminados, están asociadas a prácticas inadecuadas en el manejo y disposición final de sustancias químicas o residuos que las contienen (Gristo y Salvarrey, 2006), es el resultado de actividades como la minería, la agricultura, uso de combustibles fósiles, la industria electrónica, la industria química, lugares de deposición de basura. Algunas de ellas se describen a continuación (Alcaíno Concha, 2012, p.13).

1.2.2.1 Industria petroquímica.

La contaminación por actividades hidrocarburíferas generan afectaciones a los seres humanos y pérdida de recursos naturales. Los efectos provocados por un suelo contaminado pueden variar en el lapso de tiempo siendo a corto o largo plazo por lo cual las consecuencias o efectos en algunos casos no se detectan inmediatamente y los efectos realmente potenciales podrían aparecer en décadas y manifestarse en su total magnitud, entre ellos pueden generar:

- Afectación de la estructura del suelo por ruptura de agregados
- Un elevado aumento de la retención normal de agua
- Su potencial hídrico
- Alteración del C orgánico
- Variación del pH
- Aumento de metales como Fe y Mn
- Aumento de P disponible

Este tipo de efectos desfavorables están en dependencia de la composición y volumen vertido al medio, así como el tiempo que permanecerá expuesto, las características del lugar, las variables naturales, temperatura, pH, humedad, y el estado físico del derrame en general (Simbaña Cazar, 2016, p.14).

Entre las causas que han generado esos problemas ambientales en la contaminación de cuerpos de agua y suelos a lo largo de todo el país, se encuentran las siguientes: (i) manejo inadecuado y abandono de materiales y residuos peligrosos; (ii) mantenimiento inadecuado o falta de éste en instalaciones petroleras; (iii) explosiones en instalaciones de alto riesgo; (iv) fugas en líneas de conducción y (v) derrames de hidrocarburos (CENAPRED 2001, PROFEPA 2002 citado en Volke S y Velasco T, 2002).

1.2.2.1.1 Producción de petróleo en Ecuador.

Entre el año 1965 y 2002 PETROPRODUCCIÓN ha registrado alrededor de 43 500 km de líneas sísmicas en el Litoral y la Amazonía, se ha perforado 62 pozos exploratorios, 46 de los cuales corresponden a la región Amazónica. En el año 2003 se registraron 1 500 km de líneas sísmicas en los campos Shushufindi y Libertador.

Petroecuador en sus áreas de operación directa, ha concluido 791 pozos, actualmente opera en 44 campos petroleros de la Amazonía. La búsqueda del petróleo se basa ante todo, en el conocimiento de la estructura de la corteza terrestre, el sondeo está orientado preferentemente hacia la localización de rocas estratificadas, rocas de yacimiento o sostén y bolsadas de petróleo, en la actualidad hay gran cantidad de recursos auxiliares como fotogrametría, métodos geofísicos, micro paleontología, entre otros (Cuenca, 2005; citado en Miranda Cabrera, 2006, p. 34).

1.2.2.2 Minería.

En Ecuador, el aumento de la minería artesanal e ilegal, ha provocado un incremento en la contaminación por metales pesados principalmente en la provincia de El Oro, siendo a su vez causante de graves daños en los sectores cercanos a ríos o efluentes. Las concentraciones de metales pesados en los suelos son producto de la cianuración y los relaves de amalgamación. Los estudios realizados por el FUNSAD en los relaves de Vivanco (Zaruma) y Chancha Gerais (Portovelo), muestran concentraciones de niveles de plomo (Pb) (1796.8-4060.0 mg/Kg), arsénico (As) (396.0-8800.0 mg/Kg), zinc (Zn) (513.0-2670.0 mg/Kg), cadmio (Cd) (27.0-44.1 mg/Kg), y mercurio (Hg) (1.0-35.9 mg/Kg), que rebasan el límite máximo permisible señalado en la normativa de calidad ambiental del recurso suelo y los criterios de remediación para suelos contaminados (Rodrigo Oviedo et al., 2017).

1.2.2.3 Agricultura.

En el caso de la agricultura se tienen varias fuentes contaminantes que contienen metales pesados. Los fertilizantes y pesticidas que usualmente son usados en este tipo de actividades contienen cantidades no despreciables de Cu, As, Co, Cr, Mo, Sr, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, Br y Sc (El-Bahi et al., 2004). Además, otros compuestos utilizados como fertilizantes tales como el estiércol, purines, compost y lodos de aguas residuales poseen metales tales como el Cu, Cd, Pb y Zn. El guano de cerdo, bovino y pollo posee metales pesados en su composición, por ejemplo Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg (Eurich-Menden et al., 1996; citado en Alcaíno Concha, 2012).

1.2.3 Metales pesados.

Se llama metal pesado a aquel elemento metálico que presenta una densidad superior a 5 g/cm^3 , aunque a efectos prácticos en estudios medioambientales se amplía esta definición a todos aquellos elementos metálicos o metaloides, de mayor o menor densidad, que aparecen comúnmente asociados a problemas de contaminación. Algunos de ellos son esenciales para los organismos en pequeñas cantidades, como el Fe, Mn, Zn, B, Co, As, V, Cu, Ni o Mo, y se vuelven nocivos cuando se presentan en concentraciones elevadas, mientras que otros no desempeñan ninguna función biológica y resultan altamente tóxicos, como el Cd, Hg o el Pb (Ortiz Bernad et al., 2007, p.12).

Estos elementos tienen su origen en el substrato litológico, apareciendo bien como elementos nativos o incorporados normalmente en las estructuras de sulfuros, silicatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos. Son fuentes importantes de metales en suelos las cenizas y escorias de los procesos de combustión de carbón fósil o derivados del petróleo (Figura 4-1), el aporte directo procedente de actividades agrícolas (adición de fertilizantes, pesticidas, lodos de depuradoras, compost, etc) y su acumulación a partir de residuos industriales, urbanos y mineros (Ortiz Bernad et al., 2007, p.12).

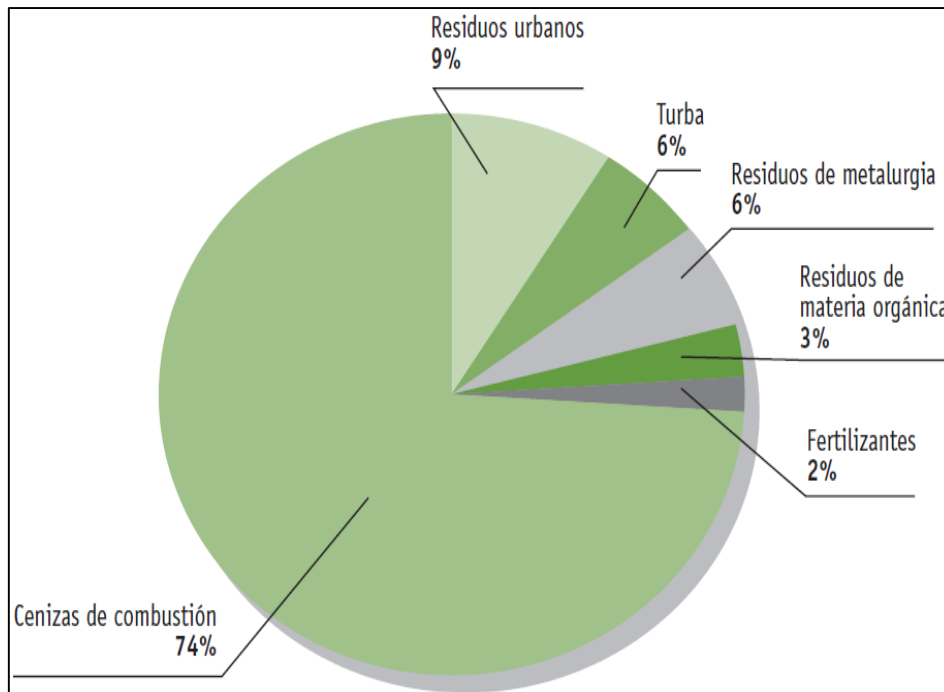


Figura 4-1: Fuentes de procedencia de metales pesados en suelos.

Fuente: (Mas y Azcúe, 1993; citado en Ortiz Bernad et al., 2007).

1.2.3.1 Toxicología de metales seleccionados.

1.2.3.1.1 Cadmio (Cd).

Elemento metálico soluble en agua como cloruro, nitrato y sulfato, poco común en aguas naturales. Además de causar vómito, se acumula en el hígado, páncreas, tiroides y los riñones; se le conoce por ser cancerígeno. Dosis de 13 a 15 ppm en alimentos, han causado enfermedad. Su presencia en aguas por lo general proviene de contaminación con residuos de la industria galvanoplastia. Es un protector metálico contra la oxidación, usado industrialmente. Una Fuente adicional es el humo de cigarrillo (Romero, J, 2002; citado en Sanmiguel Torres y Guerrero Carrera, 2017).

Los principales usos y aplicaciones del cadmio o sus compuestos son:

- Como pigmento en pinturas, esmaltes, plásticos, textiles, vidrios, tintas de impresión, caucho, lacas, etc.
- En aleación con cobre, aluminio y plata.
- En la producción de pilas de cadmio-níquel
- Como estabilizador de termoplásticos, como el PVC
- En fotografía, litografía y procesos de grabado
- Como “endurecedor” de ruedas y llantas de automóvil
- En fabricación de foto - conductores y células solares fotoeléctricas
- El electroplatinado
- En fabricación de “controles” de reactores nucleares

1.2.3.1.1.1 Principales efectos sobre la salud humana.

- Respirar aire con niveles más bajos de cadmio durante largo tiempo (durante años) produce acumulación de cadmio en los riñones; si ésta alcanza niveles suficientemente altos puede producir enfermedad renal.
- Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio muy altos produce irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea y en ciertas ocasiones la muerte.
- Ingerir niveles de cadmio más bajos durante un período prolongado puede producir acumulación de cadmio en los riñones. Si se alcanza un nivel suficientemente alto, se producirá daño del riñón.

- La exposición a niveles de cadmio más bajos durante un período prolongado puede aumentar la fragilidad de los huesos de manera que se pueden quebrar fácilmente. Algunos estudios han descrito cáncer del pulmón en trabajadores expuestos a cadmio en el aire y en ratas que respiraron cadmio (Moreno Ascencio, 2017).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) han determinado que el cadmio y los compuestos de cadmio son reconocidos como carcinogénicos en seres humanos (Moreno Ascencio, 2017).

1.2.3.1.2 Níquel (Ni).

El níquel es un metal dúctil plateado blanco, resistente a la oxidación, muy usado en aleaciones con acero, rudo pero flexible que ocurre naturalmente y es encontrado en casi todo tipo de suelos. En el ambiente, se encuentra comúnmente combinado con oxígeno y azufre. En su pura forma, el metal puede tomar un lustre brillante y es resistente a deslustrarse (Martínez, 2012). Tiene baja toxicidad oral para los humanos, pero es tóxico para las plantas y la vida marina. Existe con número de oxidación 0, +1, +2, +3 y +4. La forma más común en aguas y suelos es la +2. Su concentración en aguas es generalmente menor de 0,1 mg/L. (Romero, J, 2002; citado en Sanmiguel Torres y Guerrero Carrera, 2017).

Los principales usos y aplicaciones del níquel o sus compuestos son:

- Metalurgia
- Baterías, pilas
- equipos solares
- galvanización
- catalizador en la producción de aceite combustible

Los depósitos de minerales de importancia comercial están constituidos principalmente por óxidos (como minerales de laterita que contienen óxidos de níquel y hierro mezclados) y sulfuros. La pentlandita ((NiFe)₉S₈), el principal mineral de sulfuro, se deposita habitualmente junto con pirrotita (Fe₇S₆), calcopirita (CuFeS₂) y pequeñas cantidades de cobalto, selenio, telurio, plata, oro y platino. Los principales depósitos de minerales de níquel se encuentran en Canadá, Rusia, Australia, Nueva Caledonia, Indonesia y Cuba (Nordberg et al., 2001, p.64).

1.2.3.1.2.1 Principales efectos sobre la salud humana.

- Alergias; Rinitis, sinusitis y enfermedades respiratorias
- Cánceres de las cavidades nasales, de pulmón y de otros órganos
- Vías de penetración: inhalación, ingestión y penetración cutánea.
- Intoxicaciones: el polvo de Ni inhalado puede producir cáncer bronquial. El contacto dérmico produce dermatitis.
- Plantas: Diversas especies reducen su crecimiento con concentraciones superiores a 20 mg/Kg (Sabroso G y Pastor E, 2004).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (HHS, por sus siglas en inglés) ha determinado que el níquel por sí mismo puede ser canceroso y que los compuestos de níquel son clasificados de causar cáncer a los seres humanos. Asimismo, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha determinado que el polvo de níquel de las refinerías es canceroso para los seres humanos (Martínez, 2012).

1.2.3.2 Sistemas para la eliminación de metales pesados.

Cuantiosas industrias, como las de galvanizado, farmacéutica e industria electrónica, producen gran cantidad de residuos que se descargan a cuerpos de aguas y suelos. Algunos procesos como la adsorción en carbón activo, electrolisis electrorremediación, intercambio iónico, filtración a través de membrana, o precipitación en forma de hidróxidos o sulfuros, son utilizados para el tratamiento de estos metales (Vilchez, 2005. p. 7; citado en Rodríguez Urquiza, 2017).

1.2.4 Normativas.

1.2.4.1 Normativas nacionales aplicables para límites máximos permisibles en suelos.

1.2.4.1.1 Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Ambiente: Acuerdo ministerial No. 061 Reforma del libro VI del TULSMA.

“El presente libro establece los procedimientos y regula las actividades y responsabilidades públicas y privadas en materia de calidad ambiental. Se entiende por calidad ambiental al conjunto de características del ambiente y la naturaleza que incluye el aire, el agua, el suelo y la biodiversidad, en relación a la ausencia o presencia de agentes nocivos que puedan afectar al mantenimiento y regeneración de los ciclos vitales, estructura, funciones y procesos evolutivos de la naturaleza” (MAE, 2015, p.2).

1.2.4.1.1.1 Anexo 2 del libro VI del TULSMA: norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados.

En el contexto del presente anexo se determina que:

- Los objetivos y parámetros de calidad ambiental del suelo a ser considerados para diferentes usos de este recurso.
- El procedimiento para determinar los valores iniciales de referencia respecto a la calidad ambiental del suelo.
- Los límites permisibles de contaminantes en función del uso del suelo, en relación con un valor inicial de referencia.

Criterios de calidad del suelo: Los criterios de calidad del suelo son valores de fondo aproximados o límites analíticos de detección para un contaminante presente en el suelo. Los valores de fondo pueden ser el resultado de la evolución natural del área, a partir de sus características geológicas, sin influencia de actividades antropogénicas.

Criterios de remediación del suelo: Los criterios de remediación de se establecen de acuerdo al uso del suelo, tienen el propósito de establecer los niveles máximos de concentración de contaminante en un suelo luego de un proceso de remediación.

Tabla 4-1: Criterios de calidad del suelo (T1), Criterios de remediación (T2) para metales pesados Cd, Ni, Pb en suelos contaminados.

Metal	Unidades	T1	T2 (uso del suelo)			
			Residual	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

Fuente: (TULSMA, 2015, p.16-17). Anexo 2, criterios para suelo contaminados.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018.

1.2.4.1.2 *Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAOHE): Decreto Ejecutivo 1215.*

La normativa RAOHE 1215 dice que la Ley de Hidrocarburos, en su Art. 31, literales s) y t), obliga a PETROECUADOR, sus contratistas o asociados en exploración y explotación de hidrocarburos, refinación, transporte y comercialización, a ejecutar sus labores sin afectar negativamente a la organización económica y social de la población asentada en su área de acción, ni a los recursos naturales renovables y no renovables locales; así como conducir las operaciones petroleras de acuerdo a las leyes y reglamentos de protección del medio ambiente y de seguridad del país. (RAOHE 1215, 2009, p.1).

Tabla 5-1: Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.

Parámetro	Expresado en	Unidad	Uso agrícola	Uso industrial	Ecosistemas sensibles
Hidrocarburos totales	TPH	mg/kg	<2500	<4000	<1000
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	C	mg/kg	<2	<5	<1
Cadmio	Cd	mg/kg	<2	<10	<1
Níquel	Ni	mg/kg	<50	<100	<40
Plomo	Pb	mg/kg	<100	<500	<80

Fuente: (RAOHE 1215, 1998, p.61) Tabla 6.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018.

1.2.4.2 *Normativas extranjeras aplicables para límites máximos permisibles en suelos.*

Tabla 6-1: Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	unidad	Uso agrícola	Uso residencial	Uso comercial	Uso industrial
Cadmio	mg/kg	37	37	37	450
Níquel	mg/kg	1600	1600	1600	20000
Plomo	mg/kg	400	400	400	800

Fuente: (Alcaíno Concha, 2012, p.17).

Tabla 7-1: Criterios de la BLM (Bureau of Land Management) USA para usos de suelos.

Contaminante	unidad	Residencial	Camping	Conductores de todo terreno	Trabajador
Cadmio	mg/kg	3	70	950	100
Níquel	mg/kg	135	2700	38000	4000
Plomo	mg/kg	400	1000	1000	2000

Fuente: (Alcaíno Concha, 2012, p.18).

1.2.5 Tecnologías de remediación de suelos.

En términos generales las tecnologías de remediación de suelos y/o aguas subterráneas abarcan todos aquellos procedimientos que tienen por objetivo disminuir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante presente en el medio, mediante la modificación o alteración de la estructura de la sustancia peligrosa, por medio de la aplicación de acciones físicas, químicas o biológicas (Alcaíno Concha, 2012).

Estas técnicas de tratamiento de suelos contaminados han sido clasificadas en función de la ubicación del suelo durante el tratamiento: técnicas in situ, que se aplican directamente sobre el terreno, y/o técnicas ex situ., donde es necesaria la excavación del suelo para ser tratado en el mismo lugar (on-site) o en otro diferente (off-site) (López y López, 2013, p.12).

Tabla 8-1: Técnicas de tratamientos para la remediación de suelos contaminados en función a su ubicación de proceso y tipo de tratamiento.

Tipo de tratamiento	Tratamiento In Situ	Tratamiento Ex Situ
<ul style="list-style-type: none">• Tratamientos Biológicos	<ul style="list-style-type: none">• Bioventeo• Biorremediación• Fitorremediación	<ul style="list-style-type: none">• Biorreactores• Biopila• Compostaje
<ul style="list-style-type: none">• Tratamientos Térmicos	<ul style="list-style-type: none">• Vitricación• Pirolisis	<ul style="list-style-type: none">• Descontaminación por gases calientes• Incineración• Pirolisis• Deserción térmica
<ul style="list-style-type: none">• Tratamientos Físico-Químicos	<ul style="list-style-type: none">• Oxidación Química• Electrorremediación• Extracción de vapores• Enjuague de suelos	<ul style="list-style-type: none">• Extracción química• Oxi-reducción química• Deshalogenación• Lavado de suelos

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

Realizado por: Cristian Carrera, 2018.

1.2.5.1 Descripción de las tecnologías de remediación de suelos.

Antes de considerar el uso de cualquier tecnología de remediación, es fundamental conocer ciertas características, tanto del suelo como del contaminante y de los organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) presentes en el sitio, con potencial metabólico para degradar los contaminantes (Alexander, 1994; Van Deuren et al., 2002 citado en Moreno Ascencio, 2017). La elección de estas tecnologías también va a depender de otros factores como de la eficacia esperada y por supuesto de la factibilidad técnico-económica y el tiempo requerido para su ejecución (Alcaíno Concha, 2012).

A continuación, se detallan los principales tratamientos:

1.2.5.1.1 Tratamientos Biológicos.

Son técnicas que utilizan organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) para degradar, transformar o remover compuestos orgánicos tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos (Moreno Ascencio, 2017). Dentro de los tratamientos biológicos in situ, los microorganismos pueden estar presentes en el suelo o inoculados directamente en la zona de tratamiento, mientras que en los ex situ, el suelo contaminado se extrae y se le somete a tratamientos tanto en fase sólida (se apila el suelo contaminado en lugares acondicionados para este propósito) como semisólida (el tratamiento se realiza en biorreactores aireados y agitados en condiciones controladas) (López y López, 2013).

1.2.5.1.2 Tratamientos Térmicos.

Estas tecnologías consisten en calentar el subsuelo para aumentar la velocidad de volatilización de los contaminantes semivolátiles y mejorar su extracción. “En el caso de los tratamientos in situ, es necesario usar pozos de extracción resistentes al calor. Esta tecnología utiliza corriente eléctrica, ondas electromagnéticas, fibra óptica, energía de radio frecuencia o inyecciones de vapor o aire caliente con objeto de calentar el subsuelo. Los tratamientos térmicos ex situ se realizan en hornos en los que la temperatura de trabajo varía dependiendo de la tecnología aplicada o el contaminante que se desea eliminar, desde 260 °C en el caso de la eliminación de compuestos volátiles, hasta 1200 °C en la incineración de suelos contaminados con compuestos refractarios” (López y López, 2013).

1.2.5.1.3 Tratamientos Físico-Químicos.

El objetivo de estos tratamientos está dirigido principalmente a transformar los contaminantes en compuestos con menor peligrosidad, más estables, menos móviles (López y López, 2013). Como ya se señaló, los tratamientos fisicoquímicos aprovechan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Este tipo de tecnologías generalmente son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en periodos cortos, en comparación con las tecnologías de biorremediación (Volke y Velasco Trejo, 2002, p.37).

Tabla 9-1: Cuadro comparativo de tecnologías de tratamientos físico-químicas en la remoción de contaminantes para suelos.

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	COSV's	COV's	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: Cristian Carrera, 2018.

1.2.6 *Electrorremediación.*

La electroremediación es una tecnología enfocada a la restauración de suelos contaminados, se apoya en la generación de un campo eléctrico suministrando corriente directa. Para emplear una diferencia de potencial, o una corriente directa, se requiere el uso de electrodos (ánodo y cátodo), los cuales son colocados en pozos excavados en el suelo, normalmente se los humectan con soluciones electrolíticas para mejorar las condiciones de conducción del campo eléctrico. La acción del electrolito permite movilizar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. Al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida, donde se evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007).

La electroremediación permite el desplazamiento de agua, iones y partículas pequeñas cargadas, los aniones se mueven hacia la zona anódica (electrodo positivo) y los cationes hacia la zona catódica (electrodo negativo). La oxidación de agua en el ánodo genera protones, H^+ , que se desplazan hacia el cátodo creando un frente ácido, este favorece la desorción de los cationes del suelo y fuerza la puesta en disolución de contaminantes precipitados como carbonatos e

hidróxidos. Por otro lado, los iones OH^- formados en el cátodo por la reducción del agua incitan la precipitación de los metales (Pazos et al., 2006; citado en Ortiz Bernad et al. 2007, p. 35).

Usualmente los metales más tratados con esta tecnología son Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Cr y As. Experimentalmente se puede tardar entre 1 y 10 días de tratamiento, y se ha encontrado que en general la dirección y extensión de la migración de los contaminantes y su remoción depende de la polaridad del contaminante, el tipo de suelo y de la duración del tratamiento (Al-Hamdan y Reddy, 2008).

Las corrientes utilizadas en este método son bajas (del orden de mA/cm^2 de sección transversal) y un bajo gradiente de potencial (del orden de $1,0 \text{ V/cm}$ de distancia entre electrodos) en el que se introducen los electrodos al suelo. Los contaminantes se extraen por procesos como el electroplating, adsorción sobre el electrodo, precipitación en el electrodo, bombeando agua cerca del electrodo o con columnas de intercambio iónico (Al-Hamdan y Reddy, 2008).

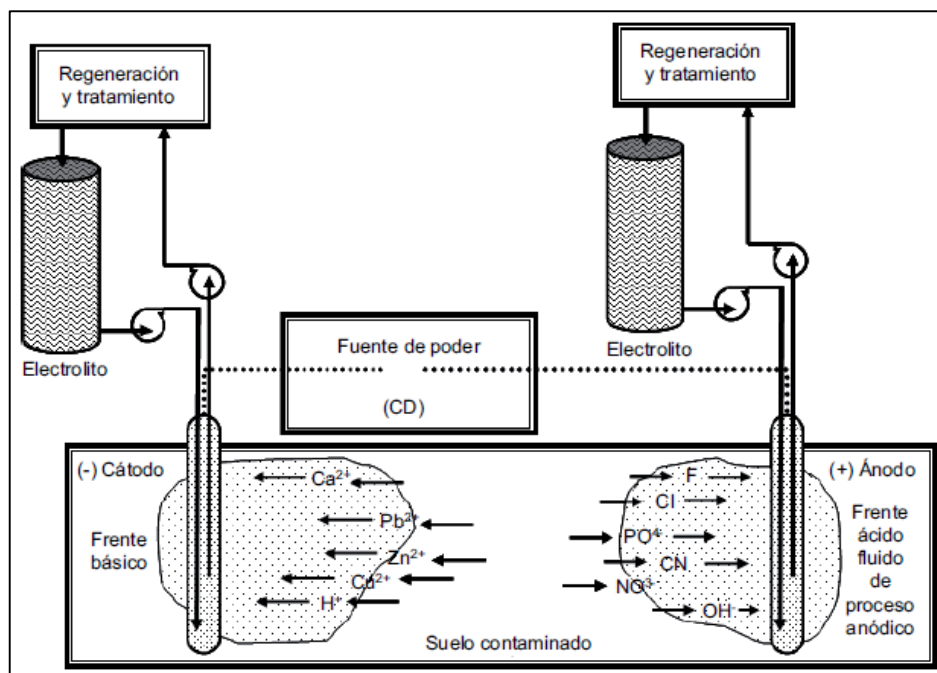


Figura 5-1: Migración de las especies iónicas por la acción de un campo eléctrico.

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

1.2.6.1 Mecanismos de remoción.

Los principales mecanismos de conducción de los contaminantes en el campo eléctrico hacia los electrodos pueden ser de naturaleza física, electrocinética o electroquímica y ellos son: electroósmosis, electromigración, electroforesis y el calentamiento electroquímico (López y

López, 2013, p.19). Siendo los dos primeros los que ejercen la mayor influencia en el transporte del contaminante. A continuación, se describe cada uno. (De la Rosa, Teutli y Ramírez, 2007).

1.2.6.1.1 Proceso de electroósmosis en el tratamiento de suelos.

En el tratamiento de suelos los procesos electroosmóticos provocan la acumulación de una carga eléctrica neta sobre la superficie de un sólido el cual tiene tocamiento o roce con la disolución del electrolito, por la deposición de contraiones de este líquido que está alrededor de la superficie del sólido formando una capa de pequeño espesor (López y López, 2013).

Es importante destacar que el fluido electrolítico es eléctricamente neutro (Figura 6-1) cuando se encuentra más allá de esta pequeña capa la cual entra en roce con la superficie del sólido (capa de Debye o denominada doble capa eléctrica) es atraída por cargas de signo contrario y repelida por cargas del mismo signo que contiene una carga neta, entre los electrodos de la celda electroquímica se va a generar un campo eléctrico provocando una porción de fluido que puede desplazarse, siendo atraída hacia el electrodo de signo contrario. Este movimiento es independiente del generado por posibles gradientes de presiones (Yeung y col. 1997; citados en López y López 2013, p.21).

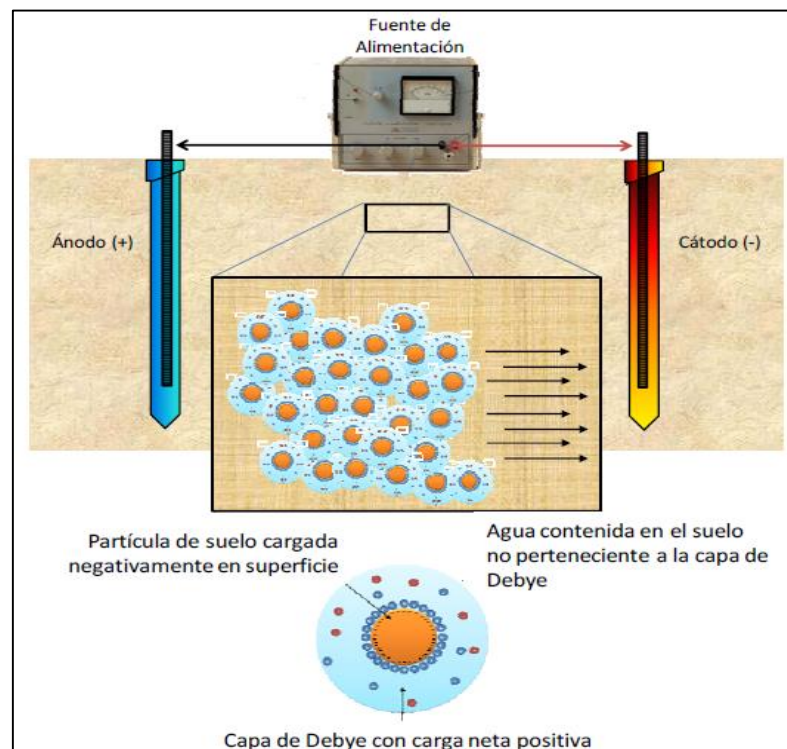


Figura 6-1: Fundamentos del proceso de electroósmosis en suelos.

Fuente: (López y López, 2013, p.21).

Los parámetros que van a cuantificar la extensión del proceso de electroósmosis son el gradiente eléctrico aplicado (E_z), 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 (μ_{EO}) (Virkyte y col., 2002; citados en López y López 2013).

$$\mu_{EO} = \frac{\epsilon * \zeta}{\mu} E_z \quad 1.1$$

La magnitud del flujo electroosmótico disminuye con el aumento en la concentración iónica media en el fluido, es decir a mayor conductividad menor caudal de flujo electroosmótico. Esto puede ser explicado por una disminución en el espesor de la doble capa eléctrica y, por tanto, en la cantidad de fluido que puede ser transportado por electroósmosis. También es importante destacar que el tamaño del poro del suelo no perjudica a este flujo sino todo lo contrario, en suelos con un bajo tamaño de poro es mayor la cantidad de líquido que está en contacto con el sólido y, por tanto, es mayor el volumen de líquido que se encuentra en la capa de Debye. Esto es importante, ya que el flujo hidráulico está desfavorecido por tamaños de poro pequeños (mayores pérdidas de carga), y justifica que el flujo electroosmótico pueda ser generado en suelos en los que, dado su pequeño tamaño de poro, no permitan la obtención de caudales apreciables de flujo hidráulico (Yeung y col. 1997; citados en López y López 2013, p.22).

“Normalmente, la carga de las partículas minerales que conforman un suelo es negativa, como consecuencia de la liberación de protones, o del intercambio de átomos de aluminio o silicio contenidos en la estructura de los minerales por cationes monovalentes. Esto quiere decir que las porciones del agua existentes en las capas de Debye suelen estar cargadas positivamente. Por este motivo, el sentido normal del flujo electroosmótico en un tratamiento de electrorremediación es del ánodo al cátodo. La carga negativa puede compensarse parcialmente si el suelo está contaminado con metales en forma catiónica, y si el suelo tiene buenas características adsorbentes hacia esos contaminantes. En este contexto, una variable con mucha influencia en la magnitud del flujo electroosmótico es el pH: *pHs* excesivamente ácidos pueden conseguir que la densidad de cargas negativa se reduzca y que como consecuencia la magnitud del flujo electroosmótico disminuya. Por el contrario, la densidad de cargas del suelo puede hacerse más negativa si se quimisorben aniones, lo que implicará un aumento del flujo electroosmótico” (Yeung y col. 1997; citados en López y López 2013, p.22).

1.2.6.1.2 Proceso de 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 electródicas de reducción del agua (OH^-) y oxidación (H^+), y por acción del campo eléctrico (Figura 7-1). 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).

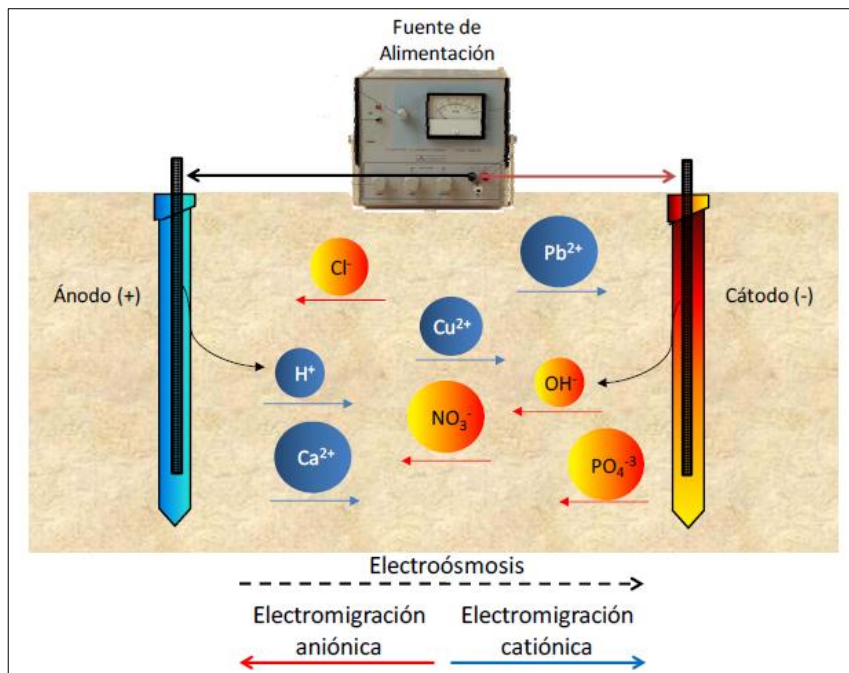


Figura 7-1: Fundamentos del proceso de electromigración en suelos.

Fuente: (López y López, 2013, p.23)

La velocidad de electromigración de un ión (μ_m) en el seno del campo eléctrico generado en el suelo en tratamiento depende de la carga del ión (z), de la temperatura (T) y del gradiente eléctrico aplicado (E_z), y se puede representar por medio de 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).

$$\mu_m = \frac{z * F}{R * T} D * E_z \quad 2.1$$

1.2.6.1.3 *Proceso de 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).

1.2.6.1.4 *Proceso de electrolisis en el tratamiento de suelos.*

Un proceso electrolítico es un proceso de conversión de energía eléctrica en energía química, en el que se utiliza una corriente eléctrica para provocar una determinada reacción química. La extensión de estos procesos es directamente proporcional a la intensidad de corriente que circula entre ánodos y cátodos en una celda electroquímica, pudiendo evaluarse la velocidad de oxidación en el ánodo o de reducción en el cátodo, por medio de la Ecuación 3.1.

$$r = \frac{I}{n * F} \quad 3.1$$

Donde:

I = es la intensidad de corriente que circula entre el ánodo y el cátodo,

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

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

La formación de oxígeno a partir de la oxidación del agua, es la principal reacción que tiene lugar en las superficies anódicas (Ecuación 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

convención (arrastrado por parte del flujo electroosmótico o hidráulico), difusión y fundamentalmente a los procesos de electromigración se irá movilizándose hacia el cátodo (Figura 8-1). 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).

Por otro lado, la generación de hidrógeno e iones hidroxilo se da en el cátodo por reacciones que originan la reducción del agua en (Ecuación 5.1). El hidrógeno generado es difícil de valorizar, debido a la pequeña cantidad en la que se genera y a la dificultad para recolectarlo.

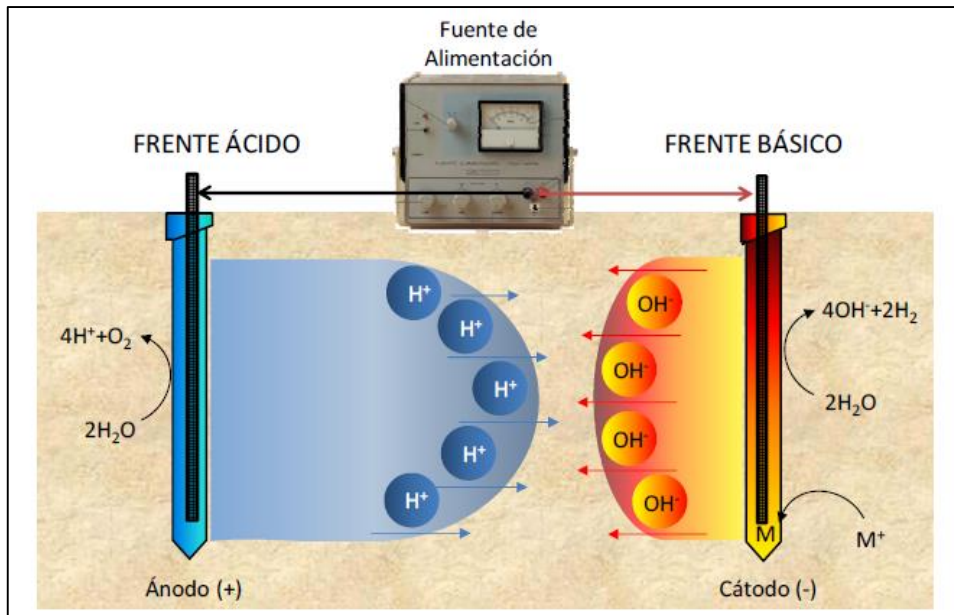


“Al igual que en el caso de la reacción anódica, la principal consecuencia de la reducción del agua es la formación de un frente básico (Popov y col., 1999), en el que los iones hidroxilo se mueven por convección (arrastrados por flujo electroosmótico), por difusión y por migración, principalmente hacia el ánodo (Figura 8-1). 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).

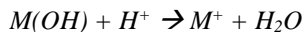
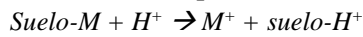
Otra de las reacciones que puede ocurrir en el cátodo es la electrodeposición de metales sobre la superficie catódica (Figura 8-1). Así, cuando los metales no son fijados por el frente básico (es decir, cuando se añaden reactivos ácidos que eviten su precipitación o su fijación por intercambio con los componentes del suelo), algunos de ellos pueden ser fijados sobre la superficie catódica (Ecuación 6.1).



Esta reacción es muy interesante, ya que permite recuperar los iones metálicos contaminantes contenidos en el suelo en su forma más valiosa, es decir como elementos metálicos (López y López, 2013).



Liberación de especies del suelo



Fijación de especies en el suelo

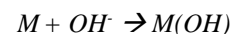
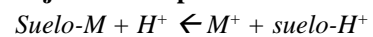


Figura 8-1: Fundamentos del proceso de electrolisis en la remediación de suelos.

Fuente: (López y López, 2013, p.26)

1.2.6.1.5 *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 sobrepotencial de semicelda anódico**, que de forma simplificada puede entenderse que el primero es necesario para que se pueda desarrollar la reacción electródica desde el punto de vista termodinámico y el segundo para que la velocidad del proceso sea adecuada.
- **Potencial y sobrepotencial de semicelda catódico**, que tienen el mismo significado, esta vez para el desarrollo del proceso catódico. Obviamente, en una celda ocurren simultáneamente los procesos anódicos y catódicos. Por este motivo, para que ocurra un

proceso en una celda electroquímica se debe tener en cuenta la suma de las contribuciones de los procesos anódicos y catódicos.

- **Potencial necesario para vencer resistencias eléctricas e iónicas.** Cuando a través de un material conductor se hace circular una corriente eléctrica, este material se calienta (*efecto Joule –Thompson*). Este calentamiento es proporcional a la resistencia que presenta el suelo, y principalmente a la magnitud de corriente que atraviesa externamente al suelo (entre ánodos y cátodos), puede ser modelado a través de la Ley de Ohm. En una celda electroquímica, como la que resulta al disponer electrodos para tratar un suelo, existen varios tipos de resistencias. Por una parte, están las resistencias asociadas a los electrodos, elementos conductores y suministradores de corriente. Por otro lado, está la resistencia iónica ofrecida por el suelo, y que dependerá de su hidratación y de la presencia de especies conductoras en el agua contenida en el mismo (López y López, 2013, p.27).

En el caso del tratamiento de suelos, esta última contribución es la más importante y como consecuencia una fracción significativa del potencial de celda se empleará en vencer dicha resistencia (Saichek y Reddy, 2005). La cantidad de calor liberada puede ser calculada si se estima la resistencia eléctrica asociada a este proceso, aplicando la definición de potencia eléctrica y la Ley de Ohm (Ecuación 7.1).

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

Esta cantidad de calor da lugar a un incremento de la temperatura que de forma global se podría calcular (Ecuación 8.1) a partir de un balance de energía sencillo, asumiendo una descripción macroscópica del sistema.

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

Sin embargo, la distribución de temperaturas es mucho más compleja, siendo mayor la generación de calor en las proximidades de los electrodos, liberándose cantidades de calor importantes a los límites del sistema. El incremento en la temperatura tiene efectos importantes sobre los contaminantes orgánicos. Así, un incremento en la temperatura genera una disminución en la viscosidad de los fluidos que contienen hidrocarburos y como consecuencia un aumento del flujo de fluidos (Page y Page, 2002). Por otra parte, las elevadas temperaturas favorecen la volatilización de contaminantes de bajo peso molecular.

Un último punto en el que puede ser importante el efecto de la temperatura es en el desarrollo de los procesos biológicos: elevadas temperaturas favorecen el crecimiento de microorganismos termófilos, que están caracterizados por su gran eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánicos contenidos en el suelo (López y López, 2013, p.29).

1.2.7 Tecnología del proceso de remediación electrocinética de suelos.

Asimismo, hay muchas variables que van a determinar la eficacia de un proceso de remediación electrocinética (Acar y Alshawabkeh, 1993; Alshawabkeh y col. 1999; Chang y Liao, 2006): el material, número y disposición de los electrodos empleados en el proceso, la inyección de fluidos de mejora que aumenten el rendimiento de eliminación de contaminantes, el calentamiento del suelo y el pH del medio (López y López, 2013).

1.2.7.1 Electroodos: Materiales y disposición.

En un proceso de remediación electrocinética, todos los aspectos relacionados con los electrodos son de gran importancia, desde el tipo de material electrodico empleado, hasta su geometría y disposición 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 hecho limita su empleo, ya que impide revertir el sentido de la corriente eléctrica, y aprovechar las ventajas derivadas de este procedimiento. Con respecto al acero, hay que tener en cuenta que este material puede disolverse en el suelo, dando lugar a la liberación de iones de hierro y generando un descenso significativo del frente ácido, ya que el proceso de electrodisolución de hierro compite directamente con el proceso de oxidación del agua (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 9-1.” (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).

Otro aspecto referente a los electrodos a tener en cuenta es su disposición en el suelo a tratar. Existen un gran abanico de disposiciones, pero todas basadas en dos: Electrodo/Hileras de electrodos enfrentados y sistema de ánodos rodeando a cátodo (o viceversa) (Figura 9-1. (b)).

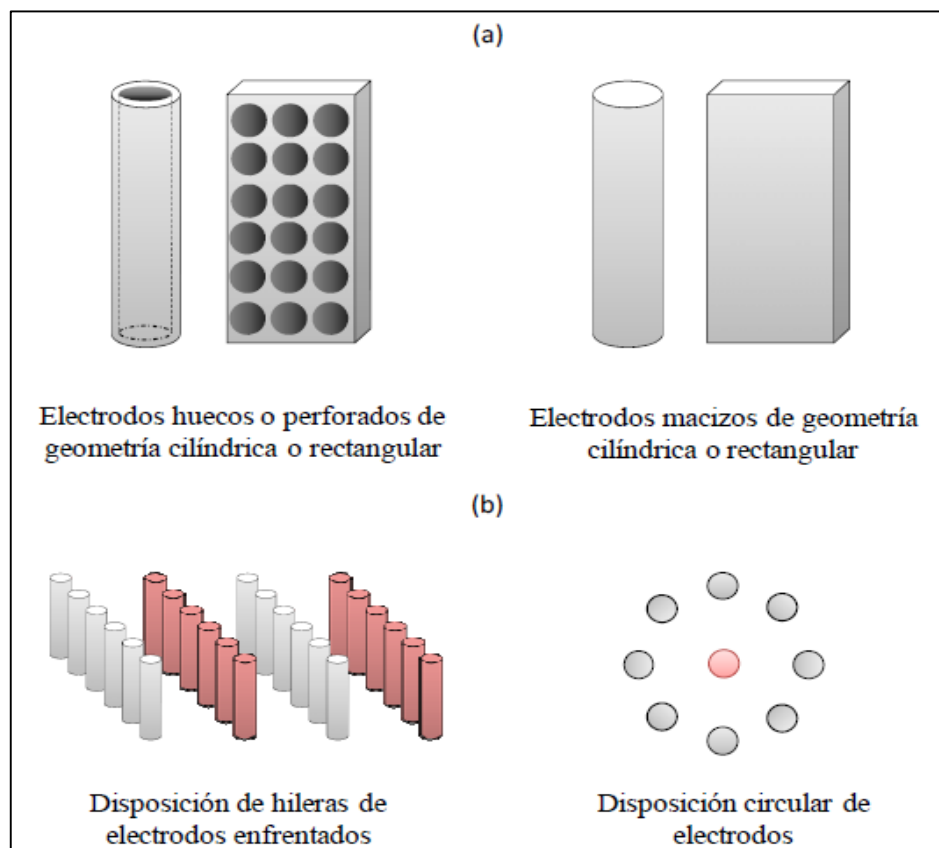


Figura 9-1: Tipos, posición y disposición de electrodos.

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 emplea cuando se acoplan varias tecnologías de tratamiento in situ y se trata de hacer circular el agua en los dos sentidos durante repetidas ocasiones. La disposición circular parece aportar algunas mejoras cuando se intenta aprovechar el flujo electroosmótico para el lavado del suelo con vistas a un posterior tratamiento de los efluentes generados. Los potenciales aplicados entre los ánodos y cátodos están en el intervalo $0,1-2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (López y López, 2013, p.32).

1.2.7.2 *Uso de fluidos de mejora en procesos de 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 10-1: 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: Cristian Carrera, 2018

1.2.7.3 Ventajas y limitaciones

La aplicación de procesos electrocinéticos es más efectiva en suelos arcillosos debido a su carga superficial negativa, la cual puede alterarse por cambios en el pH del fluido, modificando también las características de adsorción de contaminantes; la utilización de electrolitos con pH específico puede mejorar el desempeño de la técnica. En el cuadro 14 se resumen las principales ventajas y limitaciones de la electrorremediación.

La eficiencia del proceso disminuye en suelos con humedad menor al 10%; la máxima eficiencia se logra con valores de humedad de 14 a 18 %. La presencia de objetos metálicos o aislantes puede inducir variabilidad en el campo eléctrico y en la conductividad del suelo, afectando el proceso. Asimismo, es recomendable la utilización de electrodos inertes (carbón, grafito o platino) para evitar la introducción de residuos reactivos en el suelo tratado; los electrodos metálicos pueden disolverse por efecto de la electrólisis (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, p.88).

1.2.7.4 Tiempo y costos de la remediación.

La electrorremediación es una tecnología que, dependiendo de la extensión y profundidad del sitio contaminado, puede llevar de unas cuantas semanas hasta 6 u 8 meses. Sus costos varían dependiendo de la extensión del terreno, del material de los electrodos, de la conductividad del suelo, de las metas propuestas para el tratamiento, y del costo de la energía (se estiman gastos energéticos cercanos a 500 KW h/m³, dependiendo del espacio entre electrodos [1-1.5 m]). De acuerdo con estimaciones en los Estados Unidos, los costos directos por el tratamiento mejorado de metales (extracción y estabilización) pueden ascender a 50 USD/m³ (US EPA 1998; citado en Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.89).

1.2.7.5 Usos del suelo después del tratamiento

El suelo tratado a través de electrorremediación pierde ligeramente su fertilidad, debido a la extracción de iones como NO³⁻, (SO₄)²⁺, (PO₄)²⁺, NH₄⁺, por lo que debe pasar por procesos de fertilización antes de utilizarlo como área para cultivo; asimismo, algunas arcillas pueden cambiar su carga debido al cambio de pH promovido por la hidrólisis del agua, por lo que también es necesario evaluar su integridad estructural (US EPA 2001; citado en Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.89).

CAPÍTULO II

2 METODOLOGÍA

2.1 Caracterización del suelo

2.1.1 Muestreo.

El lugar seleccionado para realizar el muestreo fue el sector la Parker, se encuentra ubicado en el cantón Joya de los Sachas, provincia de Orellana, el área de estudio se señala a continuación:



Figura 10-2: Sector La Parker, lugar donde se tomaron las muestras.

Fuente: (Google Earth). Realizado por Carrera Cristian, 2018.

Con la finalidad de obtener muestras compuestas de suelo, se realizó un muestreo aleatorio simple a los alrededores de la estación de operaciones central Petroamazonas PAM sector la Parker, en una longitud muestreada de 3386 m, con un total de 20 submuestras de 1 kg cada una, a una profundidad de 0-20 cm quitando la maleza superficial como hojas y ramas, se seleccionó este lugar por verse involucrado directamente con actividades hidrocarburíferas, en sus alrededores laboran pequeñas empresas gestoras, que se dedican al tratamiento de pasivos ambientales.

2.1.2 Ubicación del área muestreada.

- El área de influencia se encuentra ubicado en las coordenadas, Este: 291149.11 mE, Norte: 9963334.93 mS, z18m
- Altitud: 270 m.s.n.m.
- Longitud: -76.877804°
- Latitud: -0.333529°
- Geo referencia: El área muestreada se inició a 100 m del centro poblado sector la Parker vía Sacha – Coca.

2.1.3 Preparación de la muestra.

Luego de haber obtenido 20 submuestras se realizó un cuarteo donde se tomó una muestra compuesta homogénea, se las coloco en una funda ziploc y se guardaron en un termo a baja temperatura evitando la volatilización, para luego ser trasladadas al laboratorio de suelos de la Facultad de Ciencias, previamente se envió una muestra de 100 g al laboratorio de análisis y evaluación ambiental (AQLAB) para determinar la concentración de Cd y Ni en la muestra. En vista que las concentraciones Cd y Ni originales de las muestras tomadas en el lugar de estudio no tuvieron la concentración suficiente como para llevar a cabo los experimentos de electroremediación, se procedió a incrementar artificialmente la concentración de Cd y Ni para llevar a cabo esta investigación.

2.1.4 Caracterización física, fisicoquímica y mineralógica de la muestra de suelo.

Dentro de los principales parámetros físicos y fisico-químicos del suelo que se tomaron en cuenta son: tamaño de la partícula, densidad aparente, densidad real, porosidad, color, porcentaje de humedad, textura, C.I.C, pH y conductividad eléctrica (CE). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

2.1.4.1 Determinación del tamaño de partícula

Para llevar a cabo el ensayo de tamaño de la partícula de la muestra de suelo contaminado con Cd, y Ni, se realizó el siguiente procedimiento, los cálculos ver

- Se tomaron 500 g de muestra de suelo contaminado con Cd, y Ni, se secó y homogenizó

- Se dispuso de un arreglo de tamices formado por el tamiz #01 (475 mm) y el tamiz #11 (53 μm) mostrados en la Tabla 11-2.
- Sobre este se colocó el material seco y homogenizado, y se agitó durante 15 min.
- Transcurrido ese tiempo se retiró el arreglo de tamices y se cuantificó el peso del material retenido en cada uno de ellos.
- Se colectó el material retenido en el fondo y se colocó sobre un segundo arreglo de tamices para luego repetir el proceso anteriormente descrito.

Tabla 11-2: Arreglo de tamices para el ensayo de granulometría.

# tamiz	Abertura de malla	# tamiz	Abertura de malla	# tamiz	Abertura de malla
T=1	4,75 mm	T=5	850 μm	T=8	150 μm
T=2	3,35 mm	T=6	425 μm	T=10	106 μm
T=3	2,36 mm	T=7	300 μm	T=11	53 μm
T=4	1,40 mm	T=8	212 μm	Cubierta	~

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

2.1.4.2 Determinación de la densidad aparente:

- Se dispuso de una probeta de 50 mL previamente tarada en la balanza analítica BOECO BAS 31 plus y se colocó un volumen conocido de material.
- Se registró el peso ocupado por el material.
- Se reportó el valor de la densidad aparente como una relación entre la masa y el volumen ocupado por la misma.
- Los cálculos ver ANEXO B FT-2:

2.1.4.3 Determinación de la densidad real:

- Se registró el peso del picnómetro seco y vacío.
- Se agregó al picnómetro 1 g de muestra de suelo contaminado con Cd, y Ni; y se registró este peso.
- Se registró el peso del picnómetro con agua destilada más 1g de muestra.
- Se midió el picnómetro únicamente con agua destilada y se registró este peso.
- Los cálculos ver ANEXO B-FT 3:

Para determinar la densidad se empleó la siguiente ecuación 9.2

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \frac{m_{p+a} + m_{p+a+m}}{m_{p+m} - m_p}} \quad 9.2$$

Donde:

- ρ_{real} : densidad real de la muestra (g/mL)
 m_{p+a} : peso del picnómetro con agua (g)
 m_{p+a+m} : peso del picnómetro con agua y con la muestra (g)
 m_{p+m} : peso del picnómetro con la muestra (g)
 m_p : peso del picnómetro vacío y seco (g)

2.1.4.4 Determinación de la porosidad

Para determinar el porcentaje de porosidad se empleó la ecuación 10.2. Los cálculos ver ANEXO B FT-4:

$$P (\%) = \frac{\rho_a}{\rho_r} \times 100\% \quad 10.2$$

Donde:

- P : porosidad total (%)
 ρ_a : densidad aparente (g/mL)
 ρ_r : densidad real (g/mL)

2.1.4.5 Determinación de la acidez del suelo (pH), y la conductividad eléctrica (CE).

La determinación del pH y CE, se realizó siguiendo los siguientes pasos. Los cálculos ver ANEXO B FT-5:

- Se pesaron 10 g de suelo seco, tamizado y homogenizado y se añadieron a un vaso de precipitación de 100 mL, junto con 25 mL de agua destilada.
- La suspensión se agitó durante 30 min con un agitador magnético.
- La muestra se dejó en reposo durante 1 h para favorecer su decantación.
- Se determinó el pH y la CE de la muestra.

2.1.4.6 *Caracterización mineralógica y elemental de la muestra de suelo contaminada con metales pesados.*

Para estos análisis se envió 100 g de muestra compuesta, seca y homogenizada al departamento de metalurgia extractiva de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), en el cual se determinó:

- Compuestos cristalinos, empleando el Difractómetro D8 ADVANCE y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación.
- Análisis semi-cuantitativo por Microscopia Electrónica de Barrido, empleando el microscopio TESCAN-VEGA, con micro analizador de rayos X Bruker, ver ANEXO B-FT6.

2.1.4.7 *Otros parámetros analizados.*

Parámetros como el color, humedad, textura, granulometría y la concentración de metales pesados (Cd, Ni) se determinaron en el Laboratorio de Análisis y Evaluación Ambiental (AQLAB) acreditado por el Servicio de Acreditación Ecuatoriana N° OAE LE C 14-009; y el parámetro capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó en AGROCALIDAD.

Tabla 12-2: Análisis físicos, químicos y físico-químicos iniciales de la muestra de suelo.

Parámetro	Método de ensayo	Referencia
Color	ITE-AQLAB-61	Munsell soil color charts
Humedad	ITE-AQLAB-57	ASTM D3976-92
Textura	ITE-AQLAB-62	Gravimétrico
Granulometría	ITE-AQLAB-74	>2 mm
		>1 mm
		>0,5 mm
		<0,5 mm
[Cd]	ITE-AQLAB-33	EPA 3050B, SM 3030B, 3111B
[Ni]	ITE-AQLAB-33	EPA 3050B, SM 3030B, 3111B
CIC	PEE/SFA/14	~

Fuente: Laboratorios AQLAB, AGROCALIDAD

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

2.2 Proceso experimental.

2.2.1 Diseño e implementación del sistema experimental.

El equipo de electroremediación se rediseño ya que esta investigación se basa en la realizada por (Alcivar, 2018), el cual determino el tiempo y las distancias optimas entre los electrodos, y llegó a la conclusión; que para un sistema de electroremediación a escala laboratorio se debe trabajar a una distancia de 15 cm entre los electrodos anódico y catódico, en un tiempo superior a las 24 horas.

1. El material de la cubeta donde se remedió el suelo contaminado con metales pesados es de vidrio templado de 10 mm, cuyas dimensiones son 25 cm de largo, 10 cm de ancho y 13 cm de alto; la distancia entre electrodo es de 15 cm con pozos de 2,5 cm cada uno.
2. El compartimento medio, puede albergar aproximadamente 1200 cm³ de muestra de suelo a tratar.
3. Los electrodos utilizados son de grafito, ya que es un material neutro, con una alta capacidad conductora, y muy accesible económicamente. Con las siguientes dimensiones 10x8x1,5 cm alto, ancho y espesor respectivamente.
4. Se contó con una fuente de poder de voltaje y amperaje regulable de 0 a 60 V, y 0 a 5 A.
5. Dos conductores eléctricos dotados con pinzas (roja carga positiva, negra carga negativa).

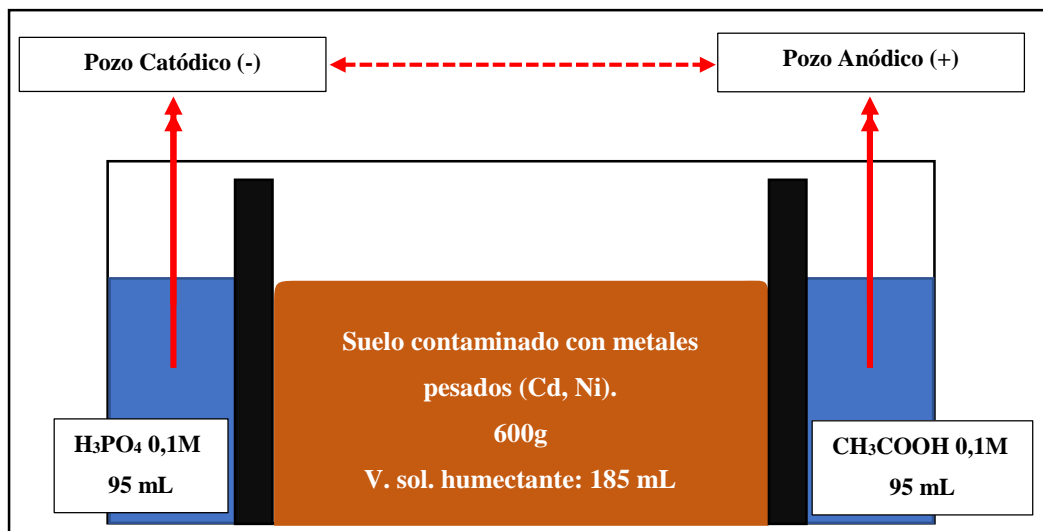


Figura 11-2: Celda de electroremediación para tratar suelos contaminados con metales pesados.

Realizado por: Carrera Cristian, 2018.

2.2.2 Preparación de los electrolitos.

Las soluciones electrolíticas se preparan de la siguiente manera:

Se calcula la cantidad de ácido acético (CH_3COOH 0,1 M) y de ácido fosfórico (H_3PO_4 0,1 M) necesaria para el experimento, ver ANEXO C-FT 7 y 8.

- La cantidad de ácido acético requerida, con la ayuda de una pipeta se prepara tomando 5,7 mL de ácido acético glacial con concentración 99,75%, y se afora a 1000 mL en agua destilada; el mismo proceso para preparar el ácido fosfórico, se debe tomar 6,1 mL de H_3PO_4 , con concentración del 96% y se lo afora a 1000 mL, (Nunca se agrega agua al ácido, si no ácido al agua para evitar una reacción explosiva), (Granda Laso, 2011).

2.2.3 Preparación del agente humectante.

La solución humectante utilizada fue sulfato de hierro 0,1 M (FeSO_4), los cálculos se detallan en el ANEXO C FT-9.

- **NOTA:** La muestra de suelo se debe saturar con 185 mL del agente humectante (FeSO_4 0,1 M), motivo por el cual se debe pesar 28,07 g de FeSO_4 , y diluir a 1000 mL, con una varilla de agitación 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 Joya de los Sachas, sector la Parker en las periferias de la central de operaciones Petroamazonas PAM, se seleccionaron por cuarteo en diversas porciones (muestra bruta).
2. Mediante la tecnología de electroremediación se realizó diversos experimentos, los cuales se variaron el potencial eléctrico voltaje/amperaje, además se usaron soluciones electrolíticas (H_3PO_4 y CH_3COOH 0,1 M) y una solución humectante (FeSO_4 0,1 M).
3. Se trabajó en un tiempo de 48 horas cada experimento, sustituyendo las soluciones electrolíticas cada 4h.
4. En la operación experimental se trabajó con gradientes de voltaje de 25 V a 55 V con intervalos de 10 V, el paso de corriente en el proceso se monitoreó mediante un multímetro, en periodos de 2h.
5. En el pozo anódico se colocó una solución de 95 mL de (CH_3COOH 0,1 M), y en el pozo catódico 95 mL de (H_3PO_4 0,1 M).

6. Para la humectación de (600g) suelo contaminado, la muestra se saturó con 185 mL de (FeSO_4 0,1 M), en un depósito, mezclándola con movimientos homogéneos circulares durante 5 minutos. Luego se dejó reposar durante 5 horas antes de iniciar el proceso de electroremediación.
7. Durante el proceso de electroremediación se llevó a cabo un seguimiento de las variaciones de pH en los pozos anódico y catódico utilizando el pHmetro WTW pH 3110 en intervalos regulares.

2.2.5 Diagrama experimental de operación.

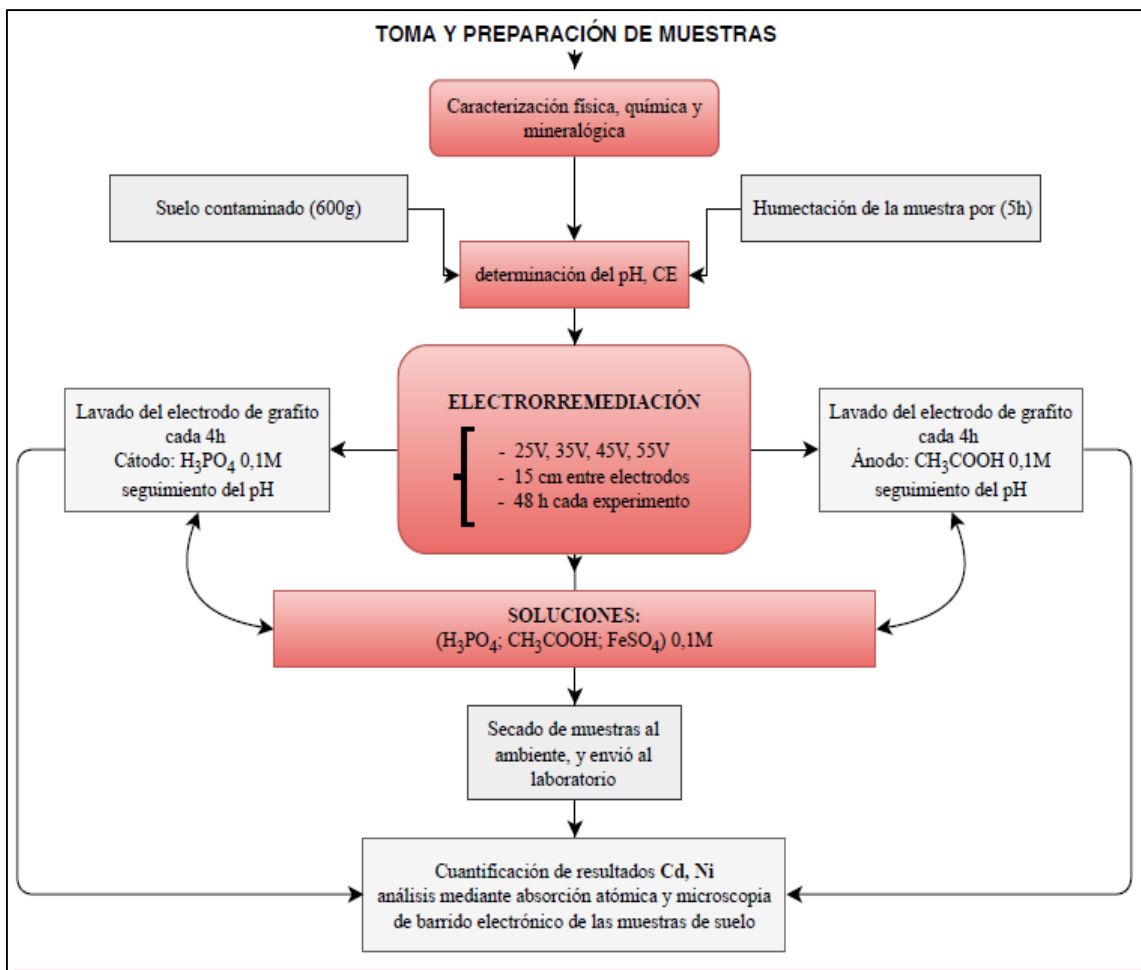


Figura 12-2: Diagrama experimental del proceso electrocinético.

Fuente: Carrera Cristian, 2018

2.2.6 Método estadístico.

En la Tabla 13-2, se detalla los tipos de tratamiento y condiciones experimentales de operación, para determinar los potenciales óptimos, ver ANEXO C FT-10.

Tabla 13-2: Escenarios experimentales de operación.

Problema		¿Existen diferencias en las concentraciones del contaminante por efecto de los cambios de voltaje?
Objetivo		Determinar el voltaje óptimo (si los hubiere), para remediar cadmio y níquel.
Variables	Independiente	Voltaje: (25, 35, 45, 55)V
	Dependiente	CADMIO [mg/Kg suelo]
	Dependiente	NÍQUEL [mg/Kg suelo]
Hipótesis	Ho	Las concentraciones no cambian por efecto de la aplicación del voltaje $p > 0,05$.
	H1	Existen diferencias en la concentración del contaminante, por efecto de los voltajes $p \leq 0,05$.
Numero de tratamientos		Cuatro ($t1, t2, t3, t4$)
Numero de repeticiones		Triplicado ($4 \times 3 = 12$ rep)

Fuente: adaptado de (Gutiérrez Pulido y Salazar, 2008)

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

CAPITULO III

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización física, química y mineralógica de la muestra de suelo.

3.1.1 Caracterización física de la muestra de suelo.

En la Tabla 14-3, se muestran los resultados de los principales parámetros físicos, analizados de la muestra de suelo contaminada con metales pesados (Cd, Ni).

Tabla 14-3: Caracterización física inicial de la muestra de suelo.

Parámetro analizado	Referencia	Resultado	Unidad
Diámetro de partícula (d_{80})	Tamizado	2892,60	μm
Densidad aparente	Probeta	1,23	g/cm^3
Densidad real	Picnómetro	2,54	g/cm^3
Porosidad	(Flores D y Alcalá M, 2010)	44,66	%
Porcentaje de humedad	ASTM D3976-92	32,50	%
Color	Munsell soil color charts	Amarillento oscuro	~
Textura	Gravimétrico	Franco Arcilla Limoso	~
Granulometría	>2 mm	13,60	%
	>1 mm	6,60	%
	>0,5 mm	14,50	%
	<0,5 mm	65,30	%

Fuente: Laboratorios FC-ESPOCH, AQLAB.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Dentro de los parámetros más importantes aplicados a la muestra de suelo sin tratar, tenemos un diámetro de partícula d_{80} , alto, esto se debe a la presencia de material pétreo prevalentes del lugar, la muestra fue sometida a procesos de reducción de tamaño mediante un triturado previo, para que la muestra sea más compacta. Es importante tomar en cuenta la relación área/volumen de las partículas, ya que van a tener un impacto directo sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Obtuvimos una granulometría fina predominante <0,5 mm, lo cual muestra características mayoritarias arcillo-limosas con una tonalidad predominante amarillento oscuro,

que son poco permeables, lo que implica un área superficial elevada obteniendo una gran cantidad de sitios activos que van a favorecer la adsorción de contaminantes.

La densidad aparente de la muestra de suelo presentó un valor de 1,23 g/cm³, caracterizándolo con una textura fina bien estructurada. La DA es afectada por las partículas sólidas y el espacio poroso, que está determinado principalmente por el exceso de materia orgánica presente en el suelo (Salamanca y Siavosh, 2005, p.382). En la fase sólida del suelo la densidad real mostro un valor promedio de 2,54 g/cm³, lo que indica la presencia de carbonatos por una posible variación de cantidad de materia orgánica.

A través de los dos parámetros anteriores se pudo calcular la porosidad de la muestra que fue 44,66 %, según la clasificación de porosidad de (Hogson, 1985; citado en Pereira et al., 2011, p.49), se define un suelo de clase extremadamente poroso por ser >20,0 %, lo cual va a ser de mucha ayuda durante los ensayos de electroremediación, mientras más poroso sea el material, mayor contacto íntimo tendrá el agente humectante con la superficie de las partículas.

La muestra de suelo presento un porcentaje de humedad promedio de 32,50 %, el contenido de humedad es la relación entre las especies iónicas adsorbidas en la superficie del suelo con las disueltas. El agua presente en la muestra se encuentra principalmente incrustada en los poros del suelo, por ello con la ayuda de la técnica de electroremediación se agrega agentes humectantes capaces de desplazar los contaminantes adsorbidos en el suelo e intercambiarlos por especies menos contaminantes (Aragón Tobar, 2013).

3.1.2 Caracterización físico-química de la muestra de suelo.

En la Tabla 15-3, se muestran las principales características físico-químicas analizadas, de la muestra de suelo contaminada con metales pesados (Cd, Ni).

Tabla 15-3: Caracterización físico-química inicial de la muestra de suelo.

Parámetro analizado	Referencia	Resultado	Unidad
Capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.)	PEE/SFA/14	13,86	cmol/kg
pH	EPA 9045D	4,61	~
Conductividad eléctrica (C.E.)	EPA 9050A	195,70	μS/cm

Fuente: Laboratorios FC-ESPOCH, AGROCALIDAD.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

La muestra presentó, una capacidad de intercambio catiónico baja de 13,86 cmol/Kg de suelo, esto se debe al suelo tipo franco limoso, por lo tanto, este parámetro bajo se verá involucrado en el proceso, afectando al movimiento y retención de cationes y a la capacidad tampón del suelo (López, 2006, p.127-130). Las principales partículas cambiadoras de cationes son las arcillas y la materia orgánica (Pereira et al., 2011, p.54).

Se obtuvo una conductividad eléctrica baja de 195,70 $\mu\text{S}/\text{cm}$, lo cual representa un suelo no salino, esto se corrobora con las bajas concentraciones de sales, reflejadas en la CIC. El pH inicial en la muestra fue de 4,61. En base a la USDA tenemos un suelo fuertemente ácido comprendido entre 4,5-5,0, por la presencia de aluminosilicatos (Pereira et al., 2011, p.53). La movilidad de metales y la reactividad de minerales. Generalmente, los metales son móviles a pH bajo, en forma de especies iónicas libres o como órgano-metales solubles; al pH alcalino forman carbonatos o fosfatos minerales insolubles (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, p.59).

3.1.3 Caracterización química de la muestra de suelo.

3.1.3.1 Análisis químico toxicológico de la muestra de suelo.

En la Tabla 16-3, se indica la concentración inicial de los metales pesados cadmio y níquel presentes en la muestra de suelo sin tratamiento.

Tabla 16-3: Concentraciones de Cd y Ni iniciales en la muestra de suelo sin tratamiento.

Parámetro analizado	Valor	Límite máximo permisible (ppm)	Unidad
Cd	406,0	<10	(mg/Kg)
Ni	250,0	<100	(mg/Kg)

Fuente: Laboratorios AQLAB, (RAOHE 1215, 1998, p.61)

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Los resultados obtenidos durante el análisis de la muestra de suelo contaminada con Cd y Ni, se hace referencia con la Tabla 6 del RAOHE 1215, los valores fueron mayores a los límites máximos permisibles, donde el cadmio tiene una concentración inicial de 406 mg/Kg de suelo, y el níquel 250 mg/Kg de suelo, estos valores le determinan al suelo como altamente contaminado.

Suelos con altas concentraciones de metales pesados como Cd y Ni en límites no permisibles hacen imposible ser depositados directamente al medio ambiente, la presencia de estos contaminantes en el medio se ve relacionado con problemas de bioacumulación persistencia, problemas desfavorables para la vida, etc. Además, es de fácil transportación por cursos de agua

y viento, por este motivo es de gran importancia desarrollar e implementar este tipo de tecnologías, que permitan disminuir la concentración de estos contaminantes en el suelo, haciendo posible su correcta incorporación al medio ambiente.

3.1.3.2 *Análisis químico semi-cuantitativo por Microscopia Electrónica de Barrido con Microanálisis de Rayos X.*

Los resultados presentados en la Tabla 17-3, indican el porcentaje de elementos mayoritarios presentes en la muestra de suelo.

Tabla 17-3: Caracterización química elemental, inicial de la muestra de suelo.

Elemento	Contenido del elemento en la muestra de suelo (%)
Si	33,1
Al	26,7
Fe	5,96
K	4,5
Mg	2,72

Fuente: Laboratorios DEMEX-EPN.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

La muestra de suelo analizada presento un alto contenido de Si y Al, típico de las arcillas, que constituyen básicamente por la presencia de Si, Al y O, además de otros elementos, como Na, K, Ca, Mg, Fe, (López, 2006, p.18). El contenido de silicio y aluminio se relaciona con el pH de la solución del suelo. Al ser removido el silicio, el aluminio se incrementa en el suelo, ocasionando problemas de acidez y posible toxicidad a las raíces de los cultivos afectando la solubilidad y disponibilidad de macro y micronutrientes, la movilidad de metales y la reactividad de minerales (Quero, 2008; citado por Herrera Barrantes, 2011, p.9).

En suelos dominados por arcillas, las cargas electrostáticas superficiales presentes en los coloides del suelo no siempre son neutralizadas con iones benéficos, algunas veces son retenidos, por efecto de esas cargas, iones como el Cu, Pb, Ni, Cd, Co y V, pueden llegar a ser tóxicos para las plantas y otros organismos que viven de él (Matamorros et al 1999; citado en Jaramillo J., 2002, p.315).

La aplicación de procesos electrocinéticos es más efectiva en suelos arcillosos debido a su carga superficial negativa, pudiendo alterarse por cambios en el pH del fluido, modificando también las

características de adsorción de contaminantes; la utilización de electrolitos con pH específico puede mejorar el desempeño de la técnica (Volke, Velasco y De la Rosa, 2005, p.88).

3.1.4 Caracterización mineralógica de la muestra de suelo.

En la Tabla 18-3, se muestra el contenido mayoritario de minerales presentes en la muestra de suelo.

Tabla 18-3: Composición mineralógica inicial de la muestra de suelo.

Míneral	Formula	Contenido (%)
Cuarzo	SiO ₂	54
Caolinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	24
Muscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	8
Vermiculita	(Mg,Fe,Al) ₆ (OH) ₄ (Al,Si) ₈ O ₂₀ *4H ₂ O	3
Nontronita	Na _{0,3} (Fe ³⁺) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *nH ₂ O	3
Clinocloro	(Mg,Fe) ₅ Al(Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	2
Grupo plagioclasas (albita, andesina, anortita)	(Na,Ca)Al(Si,Al)Si ₂ O ₈	2
Flogopita	KMg ₃ (F,OH) ₂ AlSi ₃ O ₁₀	2
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	1
Calcita	CaCO ₃	1

Fuente: Laboratorios DEMEX-EPN.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Después de obtener los análisis químicos elementales en la muestra se ha complementado con un análisis mineralógico, para tener una mejor comprensión de las interacciones y fenómenos que suceden en el suelo, donde podemos evidenciar mayoritariamente la presencia de minerales primarios como los silicatos, aunque también se presentan óxidos e hidróxidos, fluoruros y carbonatos, el alto porcentaje de cuarzo y caolinita se debe a la presencia de silicio y aluminio, responsables de la acidez de los suelos. Desde la antigüedad se sabía que algunos componentes del suelo son capaces de intercambiar bases. Si sometemos una muestra de arcilla a electrolisis, en el ánodo se acumulan sílice, alúmina y óxidos de hierro. En el cátodo se depositan K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, entre otros cationes.

El silicato más resistente a la alteración es el cuarzo y es el más abundante en las arenas de los suelos. En las caolinitas, el Si no se sustituye nunca, su partícula elemental es eléctricamente neutra, su CIC es muy baja (1-10 cmol(+)/Kg), lo que explica la baja fertilidad de los suelos ricos en caolinita. La vermiculita no es muy frecuente. Son arcillas de tipo intermedio entre las cloritas y las micas, son expandibles, lo que permite la entrada de agua y cationes que sustituyen al Mg²⁺.

Internamente en las capas tetraédricas y octaédricas se producen sustituciones entre cationes que cuando son de distinta valencia crean un déficit de carga, y para compensarlos atraen otros cationes que se introducen entre las láminas, estos son los llamados cationes interlaminares (López, 2006, p.18-22).

3.2 Identificación de los potenciales óptimos de remediación.

A continuación, en la Tabla 19-3 se detallan los resultados promedios de los tratamientos, a diferentes voltajes aplicados al proceso de electroremediación, ver ANEXO D FT-11.

Tabla 19-3: Resultados obtenidos después de los tratamientos electrocinéticos.

Tratamiento	[Cd] mg/Kg		[Ni] mg/Kg		Voltaje(V)	Amperaje (mA)	Área de los electrodos (cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)
	inicial	final	inicial	final				
T1	406	151,05	250	84,10	25	90	60	1,50
T2	406	84,80	250	61,55	35	180	60	3,00
T3	406	25,55	250	37,2	45	240	60	4,00
T4	406	39,70	250	45,65	55	280	60	4,67

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Los resultados promedios obtenidos luego de finalizar el tratamiento electrocinético, permitieron determinar la eficiencia de remoción de los metales pesados cadmio y níquel, durante el proceso se realizaron cuatro experimentos variando el voltaje, el primer tratamiento se trabajó a 25 V con una intensidad de corriente de 0,9 A, el segundo tratamiento de se trabajó a 35 V con una intensidad de corriente de 0,18 A, el tercer tratamiento se trabajó a 45 V con una intensidad de corriente de 0,24 A, y el último tratamiento se trabajó a 55 V con un intensidad de corriente de 0,28 A. En los electrodos en el tratamiento de mayor remoción alcanza una densidad de corriente de 4mA/cm².

Cada experimento se trabajó en un tiempo continuo de 48 horas, se usaron soluciones electrolíticas para atraer la migración iónica de los contaminantes hacia los pozos receptores, en el pozo anódico se utilizó ácido acético, y en el pozo catódico se utilizó ácido fosfórico,

humectando la muestra durante 5 h con sulfato de hierro, todas las soluciones utilizadas en una concentración 0,1 molar.

La Figura 13-3, representa las concentraciones de cadmio y níquel antes y después del tratamiento electrocinético, de la zona central de la muestra, entre los 5 y 10 cm de la celda.

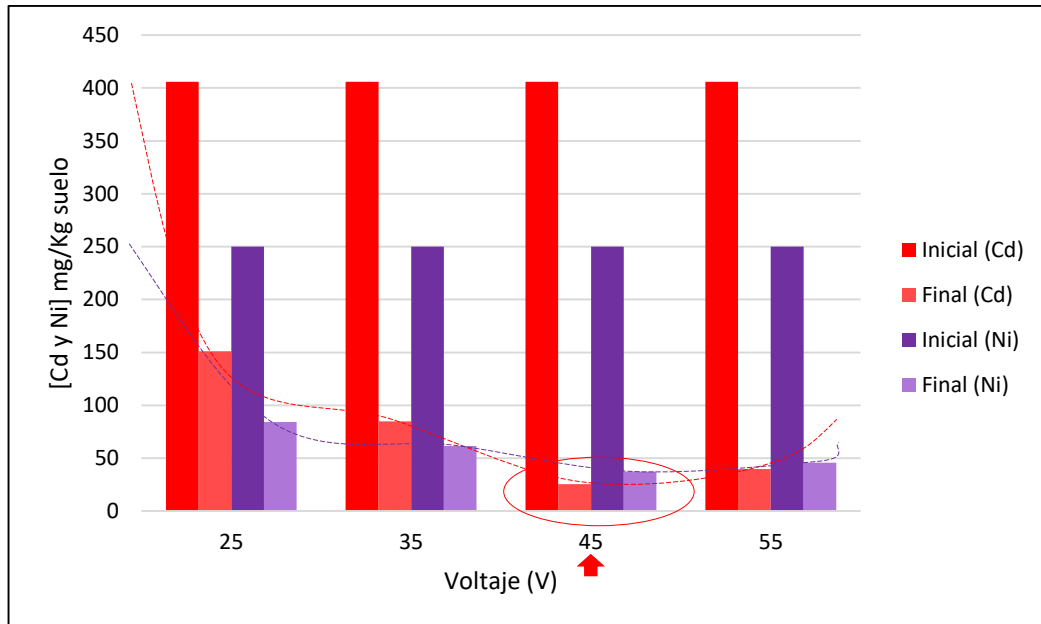


Figura 13-3: Concentraciones de Cd y Ni antes y después del tratamiento durante 48h.

Fuente: Carrera Cristian, 2018

Durante los experimentos electrocinéticos el cadmio en su primer tratamiento (T1) a 25 V, se obtuvo una concentración final promedio de 151,05 ppm, que representa una eficiencia de remoción del 62,8 %. En el segundo tratamiento (T2) a 35 V, se obtuvo una concentración final promedio de 84,80 ppm, que representa una eficiencia de remoción del 79,1 %. En el tercer tratamiento (T3) a 45 V, se obtuvo una concentración final promedio de 25,55 ppm, que representa una eficiencia de remoción del 93,7%. Y en el cuarto y último tratamiento (T4) a 55 V luego de haber aplicado el tratamiento electrocinético se obtuvo una concentración promedio de 39,70 ppm, en las secciones centrales de la celda, lo cual representa una eficiencia de remoción del 90,2 %.

En el tratamiento de níquel, en el primer experimento electrocinético (T1) a 25 V, se obtuvo una concentración final promedio de 84,10 ppm, que representa una eficiencia de remoción del 66,4%. En el segundo tratamiento (T2) a 35 V, se obtuvo una concentración final promedio de 61,55 ppm, que representa una eficiencia de remoción del 75,4%. En el tercer tratamiento (T3) a 45 V, se obtuvo una concentración promedio de 37,20 ppm, que representa una eficiencia de remoción

del 85,1%. Y en el cuarto y último tratamiento (T4) a 55 V, se obtuvo una concentración final promedio de 45,65 ppm, en las secciones centrales de la celda, lo cual representa una eficiencia de remoción del 81,7%.

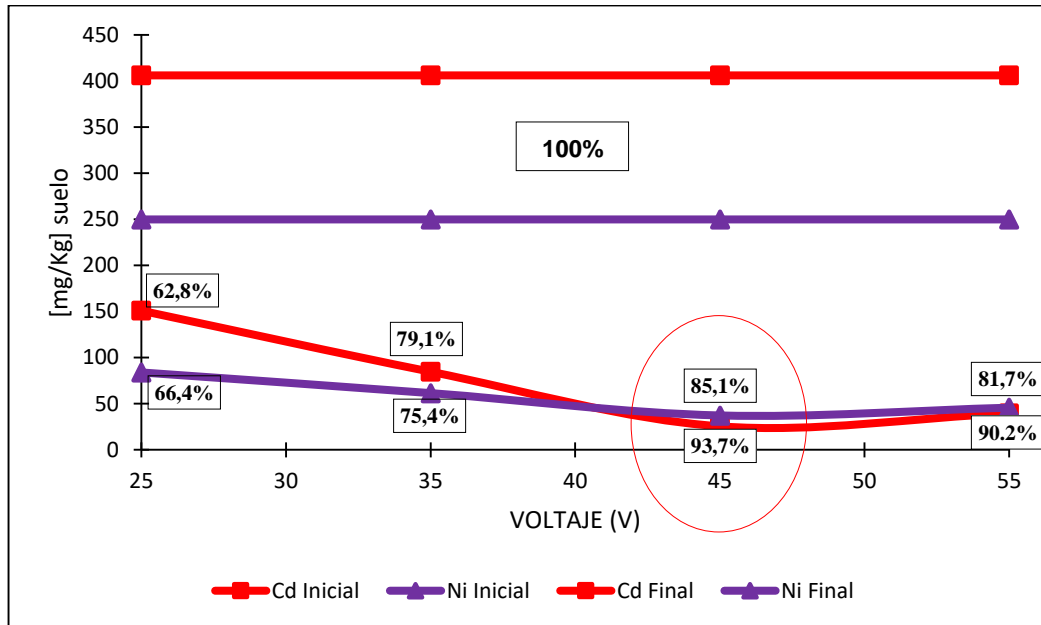


Figura 14-3: Eficiencia de remoción (%) alcanzada mediante electroremediación.

Fuente: Carrera Cristian, 2018

Empíricamente, se puede decir que la mejor eficiencia de remoción alcanzada luego de aplicar los tratamientos de electroremediación es el tratamiento (T3), para los dos metales, alcanzando una eficiencia del 93,7% para cadmio y 85,1% para el níquel, a continuación, se probará estadísticamente esta afirmación.

3.2.1 Pruebas estadísticas.

Después de obtener los resultados experimentales, se procedió a utilizar la prueba estadística análisis de varianza ANOVA, y mediante el criterio de Tukey se procedió a comparar las diferencias entre medias, para corroborar estadísticamente el mejor tratamiento.

3.2.1.1 Análisis de varianzas ANOVA.

Durante los análisis estadísticos se aplicó la prueba de homogeneidad de varianzas, mediante el estadístico inferencial de Levene, utilizando el programa estadístico SPSS, a continuación, en la Tabla 20-3, se muestran los resultados.

Tabla 20-3: Resultados durante la prueba, homogeneidad de varianzas.

Prueba de homogeneidad de varianzas					
Estadístico de Levene			gl1	gl2	Sig.
[mg/Kg] Cd	Se basa en la media	1,003	3	8	,440
	Se basa en la mediana	1,003	3	8	,440
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	1,003	3	4,76	,467
	Se basa en la media recortada	1,003	3	8	,440
[mg/Kg] Ni	Se basa en la media	1,096	3	8	,405
	Se basa en la mediana	1,096	3	8	,405
	Se basa en la mediana y con gl ajustado	1,096	3	4,51	,439
	Se basa en la media recortada	1,096	3	8	,405

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Planteamiento de la hipótesis para el tratamiento de cadmio.

Ho: no existen diferencias entre la distribución normal y la del cadmio, $p > 0,05$

Hi: existen diferencias entre la distribución normal y la del cadmio, $p \leq 0,05$

Decisión: como p es mayor a 0,05 no existen argumentos para desechar la hipótesis nula por tanto la distribución es homogénea.

Planteamiento de la hipótesis para el tratamiento de níquel.

Ho: no existen diferencias entre la distribución normal y la del níquel, $p > 0,05$.

Hi: existen diferencias entre la distribución normal y la del níquel, $p \leq 0,05$.

Decisión: como p es mayor a 0,05 no existen argumentos para desechar la hipótesis nula por tanto la distribución es homogénea.

Tabla 21-3: Resultados obtenidos mediante la prueba estadística ANOVA.

ANOVA						
Suma de cuadrados			gl	Media cuadrática	F	Sig.
[mg/Kg] Cd	Entre grupos	28712,198	3	9570,733	6140,005	,000
	Dentro de grupos	12,470	8	1,559		
	Total	28724,668	11			
[mg/Kg] Ni	Entre grupos	3827,737	3	1275,912	623,537	,000
	Dentro de grupos	16,370	8	2,046		
	Total	3844,107	11			

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Planteamiento de la hipótesis para el tratamiento de cadmio.

Ho: no existen diferencias en la concentración de cadmio por efecto de la aplicación de los diferentes voltajes, $p > 0,05$

Hi: existen diferencias en la concentración de cadmio por efecto de la aplicación de los diferentes voltajes, $p \leq 0,05$

Decisión: como $p < 0,05$ se desecha la hipótesis nula, por tanto, si hay una diferencia al aplicar los diferentes voltajes.

Planteamiento de la hipótesis para el tratamiento de níquel.

Ho: no existen diferencias en la concentración de níquel por efecto de la aplicación de los diferentes voltajes, $p > 0,05$

Hi: existen diferencias en la concentración de níquel por efecto de la aplicación de los diferentes voltajes, $p \leq 0,05$

Decisión: como $p < 0,05$ se desecha la hipótesis nula, por tanto, si hay una diferencia al aplicar los diferentes voltajes.

3.2.1.2 Prueba de Tukey

Tabla 22-3: Resultados obtenidos mediante la prueba de Tukey para cadmio.

HSD Tukey ^a					
[mg/Kg] Cd					
VOLTAJE APLICADO	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
45	3	25,55			
55	3		39,70		
35	3			84,80	
25	3				151,05
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00
Se visualizan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.					
a. Utiliza el tamaño de la muestra de la media armónica = 3,000.					

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

La prueba estadística de Tukey aplicada al tratamiento de cadmio demostró que, en los diferentes tratamientos de electroremediación, el voltaje óptimo es de 45 V, obteniéndose una concentración final de 25,55 ppm, esto quiere decir que se disminuyó 380,45 ppm del contaminante presente en la muestra, representando una eficiencia del 93,7%. Como segundo tratamiento presento al experimento cuatro a 55 V, tercero y cuarto tratamiento a 35 V y 25 V.

Tabla 23-3: Resultados obtenidos mediante la prueba de Tukey para níquel.

HSD Tukey ^a					
[mg/Kg] Ni					
VOLTAJE APLICADO	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
45	3	37,20			
55	3		45,65		
35	3			61,55	
25	3				84,10
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Se visualizan las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a. Utiliza el tamaño de la muestra de la media armónica = 3,000.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

La prueba estadística de Tukey aplicada al tratamiento de níquel demostró que, en los cuatro tratamientos de electroremediación el voltaje óptimo es el de 45 V, obteniéndose una concentración final de 37,20 ppm, esto quiere decir que se disminuyó 212,8 ppm del contaminante presente en la muestra, representando una eficiencia del 85,1%. Como segundo tratamiento presento al experimento cuatro a 55 V, tercero y cuarto tratamiento a 35 V y 25 V.

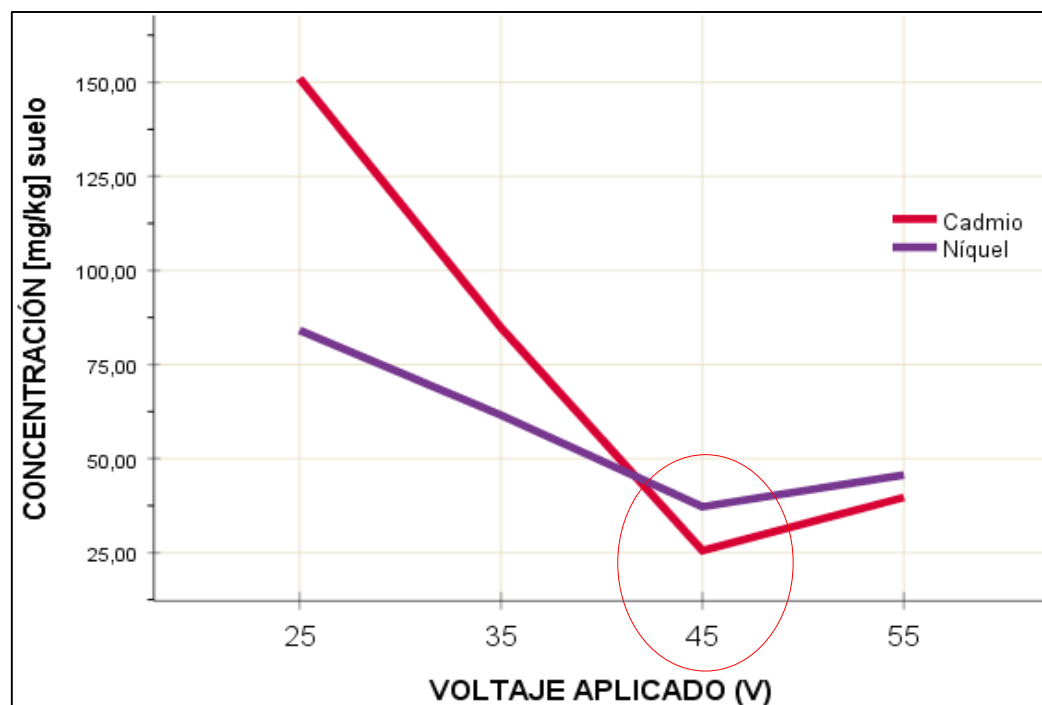


Figura 15-3: Relación de la concentración final de Cd y Ni, entre los diferentes tratamientos.

Fuente: Carrera Cristian, 2018

En la Figura 15-3, se esquematiza los tratamientos aplicados para las muestras contaminadas con cadmio y níquel, donde el eje X expresa el voltaje aplicado a 25, 35, 45 y 55 volteos, y el eje Y expresa la concentración de los metales pesados después del proceso de electrorremediación en mg/Kg de suelo, demostrando estadísticamente que en ambos casos el tratamiento tres como el mejor tratamiento.

3.3 Análisis de los fenómenos de transporte mediante estudios de espectroscopia de absorción atómica y SEM.

3.3.1 Migración iónica de cadmio y níquel en el tratamiento electrocinético.

Para determinar la existencia de cambios significativos en la muestra tratada, con respecto a la muestra no tratada se procedió a aplicar el criterio de discriminación de migración iónica determinado por (Molina y col; citado en Mosquera Cisneros, 2014, p.87), el cual establece que existe un cambio significativo siempre que la concentración promedio del metal presente en el suelo tratado se encuentre fuera de los límites de incertidumbre del suelo sin tratamiento.

En la Tabla 24-3, se muestran los criterios de discriminación iónica para el cadmio y níquel, después del tratamiento electrocinético de la muestra de suelo contaminada.

Tabla 24-3: Criterios de discriminación iónica de los iones metálicos Cd y Ni.

	Cadmio	Níquel
Agente humectante empleado	FeSO ₄ 0,1 M	FeSO ₄ 0,1 M
Concentración inicial de la muestra de suelo sin tratar (mg/Kg)	406,00± 9,76	250,00± 4,39
Concentración promedio de la muestra de suelo tratado a 45 V, (mg/Kg)	26,80	39,40
Observación	Cambio significativo	Cambio significativo

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Para determinar el desplazamiento iónico nos basamos en el experimento tres (T3), a 45 V con una intensidad de corriente de 0,24 A, durante de 48 horas de tratamiento. La concentración inicial de la muestra de suelo con cadmio fue de 406 ppm, donde existe una gran diferencia con la concentración promedio del suelo tratado 26,80 ppm, es decir se encuentra fuera del rango de incertidumbre. En el caso del níquel la concentración final del suelo tratado fue 39,40 ppm que

se encuentra fuera del rango de incertidumbre con respecto a la concentración de suelo sin tratar. Mediante esta técnica de discriminación iónica podemos decir que, si hubo un cambio significativo en las concentraciones de cadmio y níquel después de aplicar el tratamiento electrocinético, lo cual demuestra una alta eficiencia en la aplicación de esta tecnología.

3.3.1.1 Migración iónica de cadmio y níquel en la CELDA.

La Tabla 25-3, muestra el perfil de concentraciones de cada metal pesado presente en la muestra de suelo, después del proceso de tratamiento electrocinético.

Tabla 25-3: Perfil de concentración de Cd y Ni presente en la celda de electroremediación.

ELECTRODOS		ÁNODO (+)				CÁTODO (-)		
Distancia analizada (cm)		0-2	2-4	4-6	6-9	9-11	11-13	13-15
Concentraciones [mg/Kg]	Cd	16,03	21,02	25,40	26,80	66,09	688,50	996,40
	Ni	27,20	32,01	35,07	39,40	119,00	201,02	283,08
Distancia celda (cm)		5			10		15	

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

En el perfil de concentración de cadmio y níquel, medidos desde el ánodo hacia el cátodo, la zona intermedia de la celda mide 15 cm de largo, donde se colocó 600 g de la muestra de suelo contaminada, después del proceso de tratamiento electrocinético se analizaron las muestras por espectroscopia de absorción atómica, a cada 2 cm de distancia, en volúmenes de 60 cm³, y en la zona céntrica a 3 cm, comprendidos entre los 6 y 9 cm a un volumen de 90 cm³. Mediante los análisis se evidencia que a partir de los 9 cm se incrementa la concentración hasta llegar al cátodo, mientras que en las zonas aledañas al ánodo se registró una concentración menor.

La Figura 16-3, esquematiza el perfil de concentración de cadmio y níquel después del tratamiento electrocinético en un volumen total de 450 cm³, se muestra que los contaminantes tienden a migrar a las regiones aledañas al cátodo de manera que las zonas intermedias y cercanas al ánodo existe una menor presencia de los metales. Para determinar la concentración de cadmio y níquel se analizó en volúmenes de 60 y 90 cm³ determinando la migración en cada sección de la celda.

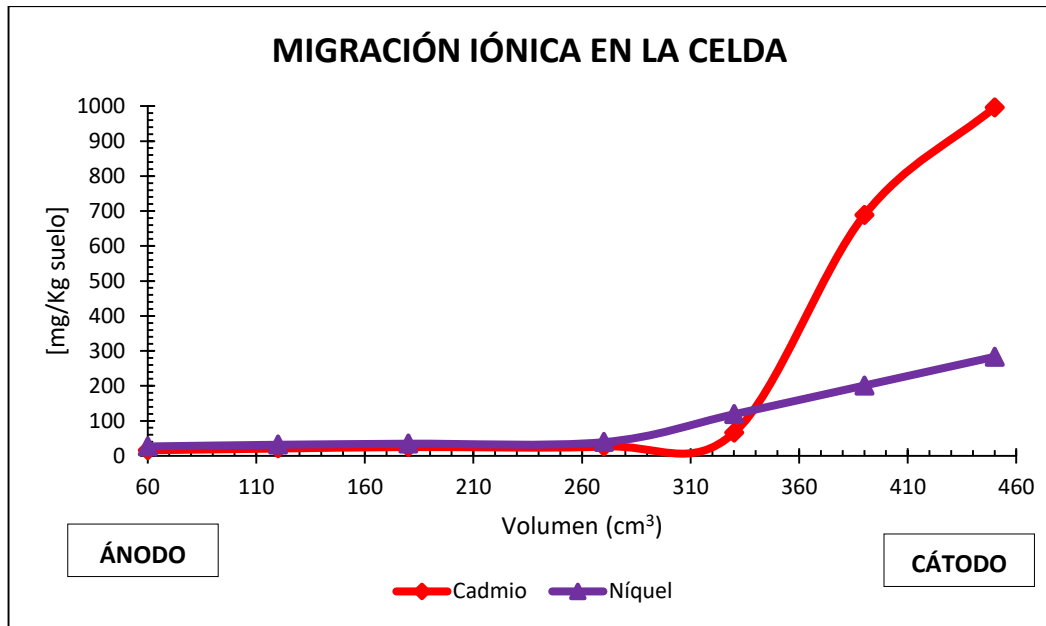


Figura 16-3: Perfil de concentración del Cd y Ni a ciertos volúmenes, durante de 48 h, a 45V.

La mayor concentración de cadmio reportada después del tratamiento electrocinético en la muestra de suelo es de 996,40 mg/Kg de suelo, en un volumen de 60 cm³, comprendidos entre los 13 y 15 cm cercanos al cátodo, mientras que en las zonas intermedias comprendidas entre los 6 y 9 cm, en un volumen de 90 cm³ se obtuvo una disminución del metal, alcanzando un promedio de 26,80 ppm, y en los 2 cm cercanos al ánodo se evidencia una concentración baja de 16,03 ppm en estas regiones la concentración de cadmio es menor, esto se debe a que como los metales se encuentran la mayoría en forma de cationes han migrado y se han acumulado en las zonas cercanas al cátodo (polo negativo).

La mayor concentración de níquel reportada después del tratamiento electrocinético en la muestra de suelo es de 283,08 mg/Kg de suelo, en un volumen de 60 cm³, comprendidos entre los 13 y 15 cm cercanos al cátodo, mientras que en las zonas intermedias comprendidas entre los 6 y 9 cm, en un volumen de 90 cm³ se obtuvo una disminución del metal, alcanzando un promedio de 39,40 ppm, y en los 2 cm cercanos al ánodo se evidencia una concentración baja de 27,20 ppm en estas regiones la concentración de níquel es menor, esto se debe a que como los metales se encuentran la mayoría en forma de cationes han migrado y se han a cumulado en las zonas cercanas al cátodo (polo negativo).

3.3.1.2 Migración iónica de cadmio y níquel en los pozos.

En la Tabla 26-3, se muestra la masa de cadmio y níquel presente en los pozos anódico catódico, debido a la migración iónica, en un periodo de 48 horas de tratamiento electrocinético.

Tabla 26-3: Contenido total de Cd y Ni en los pozos después del tratamiento.

Pozos	Cadmio total (mg)	Níquel total (mg)	Observación
Anódico	< 0,05	0,155	La migración iónica del cadmio es despreciable por presentar valores no detectables < 0,05
Catódico	< 0,05	0,124	

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Los valores expresados en la presente tabla, representan el total de la masa contenida de cada metal presente en los pozos anódico y catódico después de 48 horas de tratamiento electrocinético, estos valores se deben a la sustitución periódica de las soluciones electrolíticas (CH₃COOH ánodo y H₃PO₄ cátodo) 0,1 M.

Las masas totales de los metales se obtuvieron al relacionar la concentración de cada metal con las alícuotas tomadas durante el tratamiento y el volumen de dicha alícuota, tal como expresa (Mosquera Cisneros, 2014, p.88), ver ANEXO D-FT 12-15.

3.3.1.2.1 Enriquecimiento de cadmio y níquel en los pozos anódico y catódico.

Se demostró que la migración iónica de los metales de interés se encontró favorecida hacia el cátodo, a continuación, se presentan los perfiles de velocidad y la concentración acumulada del níquel en ambos pozos, la migración del cadmio se despreció ya que mediante los análisis de absorción atómica los resultados reportados fueron menores al rango de detección del equipo (<0,05) ppm.

En la Figura 17-3, se presenta el perfil de velocidad de migración iónica de níquel en los pozos anódico y catódico, durante el tratamiento electrocinético. El proceso de electrorremediación duro 48 horas y se trabajó a un voltaje constante de 45 V, a 0,24 A, se eligió este potencial por ser el mejor para electrorremediar este tipo de suelos.

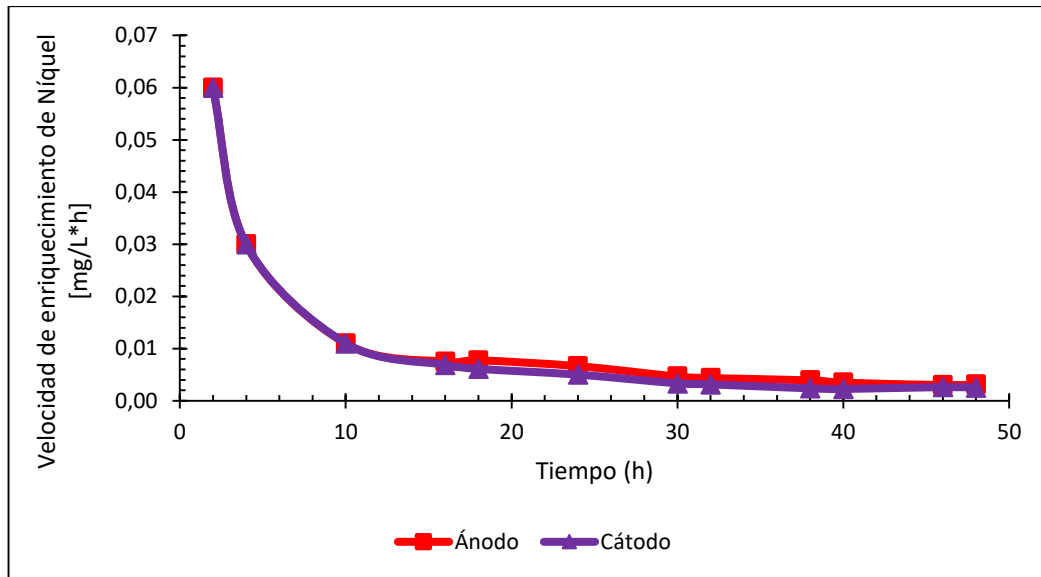


Figura 17-3: Velocidad de migración iónica del níquel hacia los pozos anódico y catódico.

Fuente: Carrera Cristian, 2018

Durante el proceso, la velocidad de enriquecimiento de níquel en ambos pozos fue disminuyendo progresivamente, debido que las soluciones tienden a saturarse, por ello se sustituyó periódicamente las soluciones viejas por unas nuevas, favoreciendo una migración dirigida de los iones metálicos, durante las primeras 10 horas de tratamiento existió una movilidad significativa en ambos pozos, y pasadas las 30 horas se evidencio una cierta estabilización con un valor promedio 0,004 mgNi/L·h en el ánodo, y en el cátodo una velocidad de enriquecimiento menor 0,003 mgNi/L·h. la presencia del contaminante en ambos pozos significa que existe níquel en formas aniónicas y catiónicas.

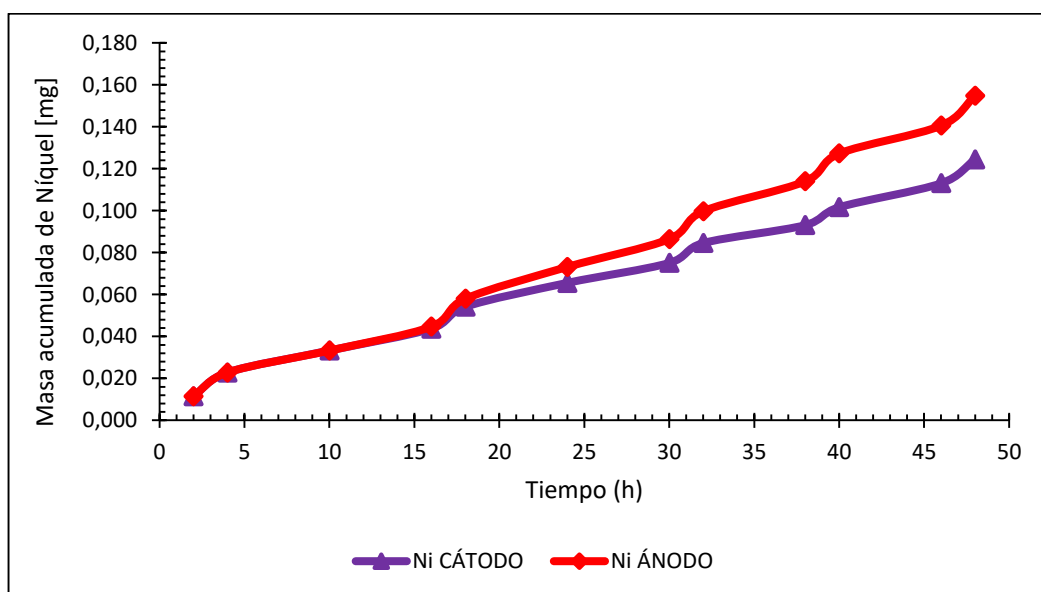


Figura 18-3: Masa acumulada de níquel en los pozos anódico y catódico.

Fuente: Carrera Cristian, 2018. Ver ANEXO D FT-16.

Durante el tratamiento electrocinético, en los pozos se tomaron 12 alícuotas de 95 mL cada una, para determinar la concentración de los metales migrados. En la Figura 18-3, se observa la masa acumulada de níquel en los pozos anódico y catódico, durante las primeras 10 horas de tratamiento se tiene una masa similar de 0,033 mg, en ambos pozos, en adelante hasta llegar a las 48 horas existe una mayor acumulación de níquel en el pozo anódico, con un valor de 0,155 mg, y en el pozo catódico con 0,124 mg de níquel.

3.3.1.3 Balance de masas de cadmio y níquel presente en la celda y los pozos.

En la Tabla 27-3, se muestra los valores en concentración y masa de níquel, antes y después del tratamiento electrocinético, los cálculos ver ANEXO D FT 17.

Tabla 27-3: Balance del níquel durante el proceso de electroremediación

BALANCE DEL NÍQUEL			
Parámetro		Concentración	Masa
Inicial	cm	250,00 ppm	150,00 mg
Región más concentrada	15-13	283,08 ppm	144,75 mg
	13-11	201,02 ppm	
	11-9	119,00 ppm	
Región central	9-6	39,40 ppm	4,74 mg
Región menos concentrada	6-4	35,07 ppm	22,63 mg
	4-2	32,01 ppm	
	2-0	27,20 ppm	
Pozo anódico		1,63 ppm	0,15 mg
Pozo catódico		1,31 ppm	0,12 mg
Total sólido		~	172,12 mg
Total solución		~	0,27 mg

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Debido a la baja migración iónica en los pozos, se debe saber la concentración total de níquel en el sistema, por ello se analizó diferentes volúmenes de la muestra en la celda, partiendo de un volumen total de 450 cm³, la concentración inicial es de 250 mgNi/Kg de suelo, que representan una masa de 150 mg de níquel. La región de mayor acumulación fue la cercana al cátodo en una distancia comprendida entre 9 y 15 cm, a un volumen de 180 cm³, se reportó una masa acumulada de 144,75 mg de níquel, mientras que en la zona céntrica comprendida entre los 6 y 9 cm en un volumen de 90 cm³ se obtuvo una concentración baja en comparación a la inicial y fue de 4,74 mg de níquel.

Entre los 0 y 6 cm contiguos al ánodo en un volumen de 180 cm³ la masa acumulada fue de 22,63 mg de níquel, es menor en comparación con la masa acumulada en la zona aledaña al cátodo, esto

se debe a que la mayoría del níquel se encuentra en forma de cationes y es atraída por el campo catódico. La masa acumulada de níquel presente en los pozos es relativamente baja, en el pozo anódico existe una mayor acumulación de níquel con respecto al pozo catódico con valores de 0,15 y 0,12 mg, respectivamente.

En la Tabla 28-3, se muestra los valores en concentración y masa del cadmio, antes y después del tratamiento electrocinético, los cálculos ver ANEXO D FT-17.

Tabla 28-3: Balance del cadmio durante el proceso de electroremediación.

BALANCE DEL CADMIO			
Parámetro		Concentración	Masa
Inicial	cm	406,00 ppm	243,60 mg
Región más concentrada	15-13	996,40 ppm	420,24 mg
	13-11	688,50 ppm	
	11-9	66,09 ppm	
Región central	9-6	26,80 ppm	3,22 mg
Región menos concentrada	6-4	25,40 ppm	14,99 mg
	4-2	21,02 ppm	
	2-0	16,03 ppm	
Total solido		~	438,45 mg

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Al igual que el níquel, el cadmio tiene la misma tendencia de desplazamiento iónico en la celda, presentando una baja o nula migración iónica en los pozos, por ello se debe saber la concentración total de cadmio en el sistema, se analizó diferentes volúmenes de muestra en la celda, partiendo de un volumen total de 450 cm³, su concentración inicial fue de 406 mgCd/Kg de suelo, que representan un total de 243,60 mg de cadmio. La región de mayor acumulación fue la cercana al cátodo en una distancia comprendida entre 9 y 15 cm, a un volumen de 180 cm³, se reportó una masa acumulada de 420,24 mg de cadmio, mientras que en la zona céntrica comprendida entre los 6 y 9 cm en un volumen de 90 cm³ se obtuvo una concentración baja en comparación a la inicial y fue de 3,22 mg de cadmio.

Entre los 0 y 6 cm contiguos al ánodo en un volumen de 180 cm³ la masa acumulada fue de 14,99 mg de cadmio, es menor en comparación con la masa acumulada en la zona aledaña al cátodo, esto se debe a que la mayoría de iones de del cadmio se encuentra en forma catiónica y es atraída por el campo catódico. La masa acumulada en los pozos anódico y catódico fue despreciable debido a valores reportados menores a <0,05 ppm, rango no detectable por el equipo de absorción atómica.

3.3.2 Análisis de microscopia de barrido electrónico.

En la Tabla 29-3, se muestra la caracterización química elemental final, de la muestra de suelo tratada por electroremediación.

Tabla 29-3: Caracterización química elemental final de la muestra de suelo.

Elemento	Contenido elemental antes del tratamiento (%).	Contenido elemental después del tratamiento (%).
Si	33,1	14,38
Al	26,7	8,05
Fe	5,96	3,20
K	4,5	0,39
Mg	2,72	0,33

Fuente: Laboratorios DEMEX-EPN.

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Los análisis realizados por la técnica microscopia de barrido electrónico se efectuaron después del tratamiento electrocinético, en la muestra que se trabajó a 45 V en un tiempo de remediación de 48h, la zona analizada comprende de los 10 a 15 cm de la muestra, desde el ánodo hacia el cátodo, en un volumen de 150 cm³. El equipo de microscopia de barrido electrónico tiene un límite cuantitativo de detección para concentraciones superiores al 1 %, por ende, nuestros metales se encuentran en cantidades inferiores a ese límite de detección, por lo cual se realizó los análisis de metales pesados por espectroscopia de absorción atómica.

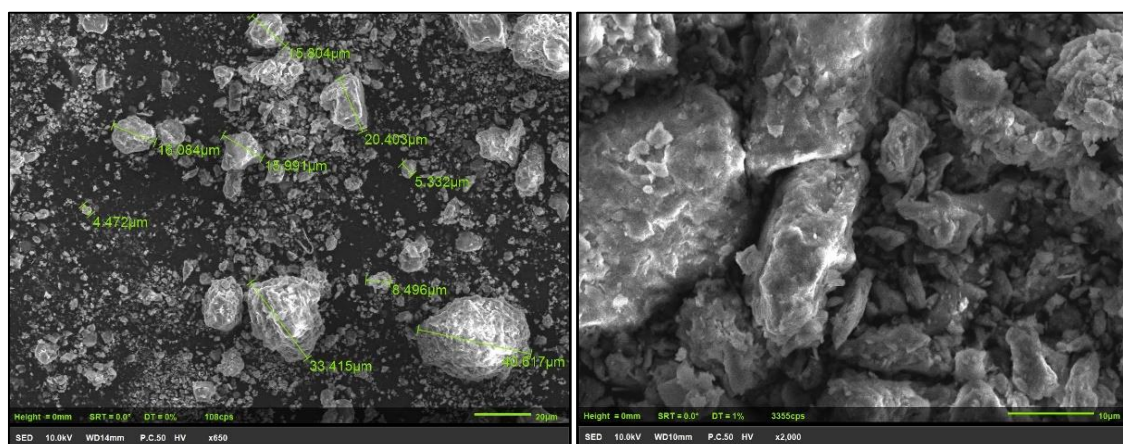


Figura 19-3: Imágenes de la muestra tratada obtenidas por microscopia de barrido electrónico.

CONCLUSIONES

- La electroremediación es una técnica poco estudiada en nuestro país, tiene un gran potencial para tratar diversos tipos de contaminantes como compuestos orgánicos e inorgánicos, durante la investigación se alcanzó máximas eficiencias de remoción del contaminante con un potencial óptimo promedio de 45 V a 0,24 A, durante un periodo de 48 horas, aplicando soluciones electrolíticas y humectantes para movilizar los iones metálicos presentes en la muestra de suelo contaminado.
- La muestra inicial presento características físicas, físico-químicas y químicas de las arcillas, una granulometría fina < 0,5 mm, con características franco arcillosas, color amarillento oscuro, un alto contenido de aluminio-silicatos en forma de óxidos e hidróxidos, (54 % de cuarzo, 24 % de caolinita,) y 8 % de muscovita, con un pH bajo, generalmente, los metales son móviles a pH bajo, en forma de especies iónicas libres o como órgano-metales solubles; al pH alcalino forman carbonatos o fosfatos minerales insolubles (Volke S, Velasco T y De la Rosa Pérez, 2005, p.59). La concentración inicial de metales pesados cadmio y níquel en la muestra, superan los límites máximos permisibles, establecidos por la Tabla 6 del RAOHE 1215 para uso industrial, con una concentración de cadmio 406 ppm, y el níquel 250 ppm. La aplicación de procesos electrocinéticos es más efectiva en suelos arcillosos debido a su carga superficial negativa.
- En la identificación de los potenciales óptimos de remediación de la muestra de suelo contaminada con metales pesados cadmio y níquel, se realizó cuatro tratamientos electrocinéticos a diferentes voltajes, desde 25 hasta 55 V en intervalos de 10 V, bajo las siguientes condiciones: un periodo de 48 horas, la aplicación de soluciones electrolíticas en los pozos, CH₃COOH 0,1 M, en el ánodo, H₃PO₄ 0,1 M, en el cátodo, y el sólido se humectó durante 5 h con FeSO₄ 0,1 M, estadísticamente se seleccionó al experimento tres (T3) como el mejor tratamiento con un voltaje constante de 45 V a una intensidad de corriente inicial de 0,24 A, presentando una concentración promedio de la muestra tratada, en la zona intermedia de la celda comprendida entre los 10-15 cm. Para el cadmio de 25,55 ppm, permitiendo alcanzar una eficiencia máxima de remoción de 93,71 %, sin cumplir con la normativa aplicable para actividades hidrocarburíferas RAOHE 1215, y el níquel presento una concentración de 37,20 ppm alcanzando una eficiencia del 85,12 %, permitiendo cumplir con la normativa RAOHE 1215.
- Para determinar la migración iónica en el tratamiento electrocinético se trabajó con un voltaje de 45 V a 0,24 A, durante 48 h, se realizaron análisis en diferentes secciones de la celda y los

pozos, existiendo una migración iónica dirigida hacia el campo catódico, esquematizándose una mayor acumulación de los iones metálicos en una distancia comprendida entre los 9 y 15 cm contiguos al cátodo, mientras que en el otro extremo cercano al ánodo existió una baja presencia de iones Cd y Ni. En los pozos se obtuvo una mínima acumulación de iones metálicos, existiendo una mayor migración de níquel hacia en pozo anódico que al catódico, esto se debe a la presencia de níquel en formas aniónicas. El desplazamiento de cadmio fue despreciable, no existió una acumulación significativa de este metal en los pozos. El equipo de microscopia de barrido electrónico SEM, tiene un límite de detección superior al 1%, no detectando la presencia de los metales de interés en la muestra, por encontrarse en concentraciones inferiores a dicho límite de detección.

RECOMENDACIONES

- El lavado de electrodos debe ser fundamental, se lo recomienda hacer con agua destilada al finalizar cada experimento, ya que los metales se pueden quedar adheridos en el área de contacto lo cual puede causar saturación impidiendo el transporte hacia los pozos receptores, por esta razón se debe realizar un análisis elemental de los electrodos antes y después de su aplicación.
- Algo muy importante en el proceso de electrorremediación se debe controlar el pH de la muestra de suelo, a pH's extremos va a disminuir la movilidad de los contaminantes.
- Es de gran importancia aplicar tecnologías de remediación combinadas, luego de un proceso de electrorremediación, a la muestra de suelo semi tratada se recomienda dar un segundo proceso de estabilización combinando técnicas de biorremediación.
- Luego de finalizar el proceso de electrorremediación, el suelo se enfrenta a problemas como la pérdida de fertilidad por el desplazamiento de iones propios del suelo, también se van a evidenciar cambios en el pH del suelo tratado, debido al proceso de hidrolisis del agua, por ende, se recomienda controlar y estabilizar estos parámetros.
- La investigación es una amplia rama del conocimiento por lo que se recomienda tomar esta tesis como antecedentes para futuras investigaciones, la recuperación de los metales es muy importante, los contaminantes se desplazan hacia los pozos receptores y su concentración se acumula exponencialmente, por medio de técnicas analíticas se puede separar el contaminante de la solución electrolítica la cual puede recuperarse y ser reutilizada en más experimentos.

BIBLIOGRAFÍA

AL-HAMDAN, Ashraf Z. & REDDY, 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 2017]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507014440>.

ALCAÍNO CONCHA, Guillermo Ignacio., *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 2018]. Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113010/cf-alcaino_gc.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

ARAGÓN, Carlos, DE LA TORRE, Ernesto & GUEVARA, Alicia., "Diseño a escalas laboratorio y piloto de un sistema de remediación electrocinética de suelos contaminados con metales pesados". *Revista EPN* [en línea], 2014, Quito, Ecuador vol. 34, pp. 9-15. [Consulta: 10 diciembre 2017]. Disponible en: <http://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/images/revista/volumen34/tomo1/DisenoaEscalasLaboratorioyPiloto.pdf>.

ARAGÓN TOBAR, Carlos., *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.

ARPEL., "Tratamiento y eliminación de desperdicios de perforación de exploración y producción". *Alconsult International Ltd* [en línea], 2013, Montevideo, Uruguay pp. 116. Disponible en: <http://www.arpel.org>.

DE LA ROSA, David A., TEUTLI, Ma. Maura M. & RAMÍREZ, Marta E., "Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo". *Revista internacional de contaminación ambiental* [en línea], 2007, Puebla, México vol. 23, no. 3, pp. 129-138. [Consulta: 5 diciembre 2017]. ISSN 0188-4999. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992007000300003.

EPA, Soil Screening Guidance : User 's Guide [en línea]. Washington, DC USA. 1996. pp. 1-39. Disponible en: https://rais.ornl.gov/documents/SSG_nonrad_user.pdf.

ESCOBAR M, Alexander J. & OCAS I, Segundo M., *Electrorremediación en función de la*

densidad de corriente y la concentración de ácido acético, como alternativa para la disminución de plomo en relaves mineros - mina paredones, Cajamarca, 2016 (tesis).(Pregrado) Universidad Privada del Norte, Cajamarca, Perú. 2016. pp. 105.

FLORES D, Lourdes & ALCALÁ M, Jorge, *Manual de Procedimientos Analíticos* [en línea]. Mexico: s.n., 2010. [Consulta: 18 junio 2018]. Disponible en: [http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/edafo/lfs/MANUAL DE LABORATORIO DE FISICA DE SUELOS1.pdf](http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/edafo/lfs/MANUAL_DE_LABORATORIO_DE_FISICA_DE_SUELOS1.pdf).

GARCÍA-HERNÁNDEZ, L., VARGAS-RAMÍREZ, M. & REYES-CRUZ, V.E., "Electroremediación de Pb en suelos contaminados de Zimapán Hidalgo, usando agua y ácido acético como electrolitos." , 2010, pp. 1158-1167.

GARCÍA, Laura, RAMÍREZ, Marissa & REYES, Víctor, "Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos". *Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Superficies y Materiales*, 2011, Hidalgo, México vol. 24, no. 1, pp. 24-29.

GRANDA LASO, Jorge Francisco., *Evaluación de la técnica de electrorremediación de suelos contaminados por metales pesados* [en línea] (tesis).(Pregrado) Universidad Técnica Particular de Loja, Loja, Ecuador. 2011. pp. 79. [Consulta: 10 diciembre 2017]. Disponible en: http://dspace.utpl.edu.ec/bitstream/123456789/1562/3/Granda_Laso_Jorge_Francisco.pdf.

GRISTO, Pablo & SALVARREY, Ana., *Guía para la Identificación y Evaluación Preliminar de Sitios Potencialmente Contaminados* [en línea]. 2da ed. Montevideo, Uruguay: Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo, 2006. [Consulta: 25 marzo 2018]. Disponible en: www.dinama.gub.uy

GUTIÉRREZ PULIDO, H. & SALAZAR, Roman de la Vara, *Análisis y diseño de experimentos*. 2da. Mexico DF: McGrawHill, 2008.

HERRERA BARRANTES, Alejandra, *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.I. 2011. pp. 108. [Consulta: 2 junio 2018]. Disponible en: [https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/5913/Efecto del silicio en la fertilidad del suelo en la incidencia de enfermedades y el rendimiento del cultivo de arroz Oryza sativa 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%20var%20CR%204).

INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA, *Composición y propiedades del suelo* [en línea]. página. [Consulta: 24 marzo 2018]. Disponible en:

<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/459/cap1.html>.

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

LÓPEZ, Antonio J., *Manual de Edafología* [en línea]. Sevilla: s.n., 2006. [Consulta: 30 mayo 2018]. 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, Vizcaíno & LÓPEZ, Rubén., *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: 18 marzo 2018]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10578/3313>.

MAE, *Acuerdo No. 061 Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria*. Acuerdo ministerial No. 061. Ecuador. 2015. pp. 1-80.

MARTÍNEZ, Laura, "Lo que usted debe saber del níquel". *Muy interesnte digital*, 2012, Austin, Teks no. 800, pp. 2. DOI 51376998289.

MIRANDA CABRERA, María Catalina., *Eliminación de metales pesados en el agua de reinyección del campo libertador oeste utilizando quitosán* [en línea] (tesis).(Maestría) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2006. pp. 209. [Consulta: 12 octubre 2017]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/4307/1/20T00089.pdf>.

MORENO ASCENCIO, Paola Guadalupe., *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 2017]. Disponible en: [http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/42148/PAOLA GUADALUPE MORENO ASCENCIO.pdf?sequence=1](http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/42148/PAOLA%20GUADALUPE%20MORENO%20ASCENCIO.pdf?sequence=1).

MOSQUERA CISNEROS, Sandy Michelle., *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: 5 diciembre 2017]. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/8679/3/CD-5826.pdf>.

NORDBERG, Gunnar et al., *Metales: Propiedades químicas y toxicidad* [en línea]. 3ra ed. Ginebra: 2001, [Consulta: 2 abril 2018]. Disponible en:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>.

ORTIZ BERNAD, Irene et al., *Técnicas de recuperación de suelos contaminados* [en línea]. Huelva, España: Fundación para el conocimiento madri+d círculo, 2007. [Consulta: 23 agosto 2017]. Disponible en: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:T?cnicas+de+reucperaci?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>.

PEREIRA, César et al., *Edafología 1* [en línea]. Caldas, Colombia: s.n., 2011. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/productos/4776/edafologia.pdf>.

RAOHE 1215, *Reglamento Ambiental de Actividades Hidrocarburíferas 1215* [en línea]. Registro Oficial No. 1 del 11 de agosto de 1998. Ecuador. 1998. pp. 83. Disponible en: faolex.fao.org/docs/texts/ecu79497.doc.

RAOHE 1215, *Reglamento Ambiental de Actividades Hidrocarburíferas* [en línea]. Decreto Ejecutivo 1215, Registro Oficial 265 de 13-feb-2001, mod. 29-sep-2010. Ecuador. 2009. pp. 54. [Consulta: 15 noviembre 2017]. Disponible en: <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/09/RAOHE-DECRETO-EJECUTIVO-1215.pdf>.

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: 18 marzo 2018]. Disponible en: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/9780784480168.021>.

RODRIGO OVIEDO, Anchundia et al., "Contaminación por metales pesados en el sur del Ecuador asociada a la actividad minera". *Bionatura* [en línea], 2017, Ecuador vol. 2, no. 4, pp. 437-441. [Consulta: 24 marzo 2018]. Disponible en: <http://revistabionatura.com/2017.02.04.5.html>.

RODRÍGUEZ URQUIZO, Lorena Elizabeth., *Aislamiento y caracterización de bacterias resistentes a metales pesados obtenidas de ambientes contaminados con derivados de hidrocarburos en la ciudad de Riobamba* [en línea] (tesis).(Pregrado) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2017. pp. 1-111. [Consulta: 10 diciembre 2017]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/6625/3/236T0257.pdf>.

SABROSO G, Carmen & PASTOR E, Ana, *Guía sobre suelos contaminados* [en línea]. Zaragoza, España: s.n., 2004. [Consulta: 24 marzo 2018]. Disponible en:

http://www.conectapyme.com/files/medio/guia_suelos_contaminados.pdf.

SALAMANCA, Alveiro & SIAVOSH, Sadeghian, "La densidad aparente y su relación con otras propiedades en suelos de la zona cafetera Colombiana." *Cenicafé* [en línea], 2005, vol. 56, no. 4, pp. 381-397. [Consulta: 30 mayo 2018]. Disponible en: <https://www.cenicafe.org/es/publications/arc056%2804%29381-397.pdf>.

SANMIGUEL TORRES, Jessica Ximena & GUERRERO CARRERA, Santiago Ricardo., *Validación del método para determinar Pb, Cd, Ni por espectrometría de absorción atómica de llama en agua y suelo*. [en línea] (tesis).(Pregrado) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Orellana, Ecuador. 2017. pp. 124. [Consulta: 10 diciembre 2017]. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/bitstream/123456789/7019/1/236T0275.pdf>.

SIMBAÑA CAZAR, Carlos Julio., *Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos de la Parroquia Taracoa en Francisco de Orellana, mediante el Hongo Pleurotus ostreatus* [en línea] (tesis).(Pregrado) Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2016. pp. 97. [Consulta: 10 diciembre 2017]. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/bitstream/123456789/4916/1/236T0192.pdf>.

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>.

VOLKE & VELASCO TREJO, *Tecnologías de remediación para suelos contaminados* [en línea]. México DF: s.n., 2002. [Consulta: 18 mayo 2018]. ISBN 968-817-557-9. Disponible en: www.ine.gob.mx.

VOLKE, Tania, VELASCO, Juan & DE LA ROSA, David, *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación* [en línea]. México DF: Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat), 2005. [Consulta: 10 febrero 2018]. Disponible en: www.ine.gob.mx.

ANEXOS

Anexo A: Normativas ambientales ecuatorianas aplicables RAOHE 1215, TULSMA.

En la Tabla A-1 se expresan los límites permisibles establecidos para diferentes actividades relacionadas con la industria petrolera, reguladas por el Reglamento Ambiental de Operaciones Hidrocarburíferas RAOHE 1215,

Tabla A-1: Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.

Parámetro	Expresado en	Unidad	Uso agrícola	Uso industrial	Ecosistemas sensibles
Hidrocarburos totales	TPH	mg/kg	<2500	<4000	<1000
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	C	mg/kg	<2	<5	<1
Cadmio	Cd	mg/kg	<2	<10	<1
Níquel	Ni	mg/kg	<50	<100	<40
Plomo	Pb	mg/kg	<100	<500	<80

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Fuente: (RAOHE 1215, 1998, p.61) Tabla 6

En la Tabla A-2 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 A-2: Anexo 2, criterios para remediación de suelos contaminados.

Metal	Unidades	T1	T2 (uso del suelo)			
			Residual	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

Realizado por: Cristian Carrera, 2018, (T1), Criterios de remediación (T2) para metales pesados Cd, Ni, Pb en suelos contaminados.

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

ANEXOS

Anexo B: Caracterización de la muestra de suelo contaminada con metales pesados.

FICHA TÉCNICA # 1					
Título de ensayo		Caracterización física de la muestra de suelo contaminado con MP.			
Objetivo		Determinar el tamaño de partícula			
Numero de ensayo		ECF-1			
Tipo de ensayo		Análisis granulométrico			
Tipo de muestra		Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni			
Tamaño malla	Peso tamiz + muestra (g)	Peso retenido (g)	% peso retenido	% peso ret. Acumulado	% pasado acumulado
4,75 mm	527	79	7,18	7,18	92,82
3,35 mm	547	86	7,82	15,00	85,00
2,36 mm	519	119	10,82	25,82	74,18
1,40 mm	500	120	10,91	36,73	63,27
850 µm	500	157	14,27	51,00	49,00
425 µm	551	236	21,45	72,45	27,55
300 µm	388	122	11,09	83,54	16,46
212 µm	363	66	6,00	89,54	10,46
150 µm	327	43	3,91	93,45	6,55
106 µm	299	20	1,82	95,27	4,73
53 µm	308	36	3,27	98,54	1,46
Cubierta	261	16	1,45	100,00	0,00
Alimentación recalculada		1100	100,00		

Ejemplo de cálculo (ensayo ECPF-1)

Porcentaje de peso retenido

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

$$\% Pr = \frac{236}{1100} \times 100\%$$

$$\% Pr = 21,45$$

Donde:

% Pr = Porcentaje de peso retenido (%)

Ar = Alimentación recalculada (g)

Pr = Peso retenido (g)

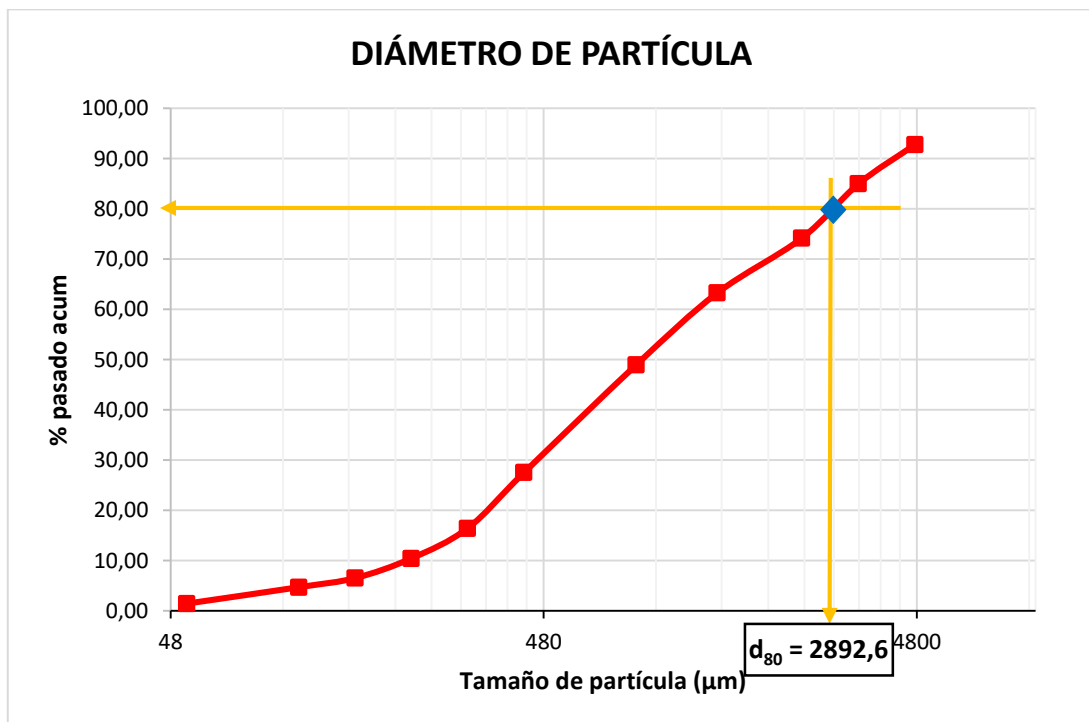
Porcentaje de peso retenido acumulado

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

$$\% Pra = 7,18 + 7,82 = 15,00\%$$

Donde:

% Pra = Porcentaje de peso retenido acumulado (%)



FICHA TÉCNICA # 2

Título de ensayo	Caracterización física de la muestra de suelo contaminado con MP.
Objetivo	Determinar la densidad aparente de la muestra de suelo
Numero de ensayo	ECF-2
Tipo de ensayo	Determinación de densidad aparente
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos del ensayo

Tipo de muestra	No. de muestra	Masa (g)	Volumen (mL)	Densidad aparente (g/mL)
Suelo contaminado con Cd y Ni	1	22,9275	20	1,146
	2	22,1734	20	1,108
	3	22,9182	20	1,145
	PROM			1,133

Ejemplo de cálculo (ensayo ECF-2, muestra 2)

$$\rho_{aparente} = \frac{W_m}{V_m}$$

$$\rho_{aparente} = \frac{22,1734}{20} \quad \rho_{aparente} = 1,108 \text{ g/mL}$$

Donde:

W_m = Masa de la muestra (g)

V_m = Volumen de la muestra (mL)

$\rho_{aparente}$ = Densidad aparente de la muestra (g/mL)

FICHA TÉCNICA # 3

Título de ensayo	Caracterización física de la muestra de suelo contaminado con MP.
Objetivo	Determinar la densidad real de la muestra de suelo
Numero de ensayo	ECF-3
Tipo de ensayo	Determinación de densidad real
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos del ensayo

No. de muestra	W _p (g)	W _m (g)	W _{p+m} (g)	W _{p+m+a} (g)	W _{p+a} (g)	Densidad real (g/mL)
1	15,9275	1,0006	16,9281	26,0765	25,4718	2,527
2	15,8277	1,0007	16,8284	26,1097	25,4984	2,569
3	15,9195	1,0008	16,9203	26,0092	25,4062	2,516
PROM						2,537

Ejemplo de cálculo (ensayo ECF-3, muestra 2)

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \frac{W_{p+a} - W_{p+a+m}}{W_{p+m} - W_p}}$$

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \frac{25,4984 - 26,1097}{16,8284 - 15,8277}} \quad \rho_{real} = 2,569 \text{ g/mL}$$

Donde:

W_m = Peso de la muestra (g)

W_p = Peso del picnómetro vacío y seco (g)

W_{p+m} = Peso del picnómetro + muestra (g)

W_{p+a+m} = Peso del picnómetro + muestra + agua (g)

W_{p+a} = Peso del picnómetro + agua (g)

ρ_{real} = Densidad real de la muestra (g/mL)

FICHA TÉCNICA # 4

Título de ensayo	Caracterización física de la muestra de suelo contaminado con MP.
Objetivo	Determinar el porcentaje de porosidad de la muestra
Numero de ensayo	ECF-4
Tipo de ensayo	Determinación del porcentaje de porosidad
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos de los ensayos

Tipo de muestra	No. de muestra	Densidad aparente (g/mL)	Densidad real (g/mL)	Porcentaje de porosidad (%)
Suelo contaminado con Cd y Ni	1	1,146	2,527	45,350
	2	1,108	2,569	43,130
	3	1,145	2,516	45,509
	PROM			44,663

Ejemplo de cálculo (ensayo ECF-4, muestra2)

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{1,108}{2,569} \times 100\%$$

$$\% \text{ Porosidad} = 43,130$$

Donde:

$\rho_{aparente}$ = Densidad aparente (g/mL)

ρ_{real} = densidad real (g/mL)

FICHA TÉCNICA # 5

Título de ensayo	Caracterización físico-química de la muestra de suelo contaminado con MP.
Objetivo	Determinar el pH y la conductividad eléctrica CE.
Numero de ensayo	ECFQ-5
Tipo de ensayo	Determinación del pH y la conductividad eléctrica CE.
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

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
Suelo contaminado con Cd y Ni	1	4,715
	2	4,691
	3	4,415
	PROM	4,607

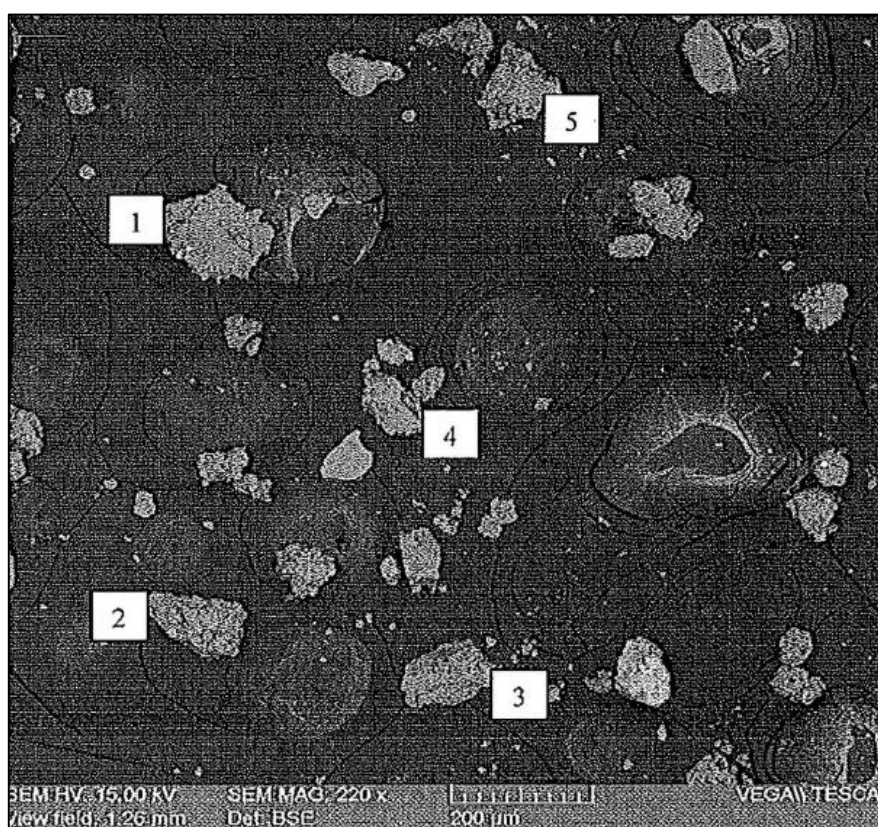
Tipo de muestra	No. Muestra	Valor de CE (µS/cm)
Suelo contaminado con Cd y Ni	1	192,7
	2	199,9
	3	194,6
	PROM	195,7

FICHA TÉCNICA # 6

Título de ensayo	Caracterización química elemental inicial de la muestra de suelo.
Objetivo	Determinar la composición química elemental de la muestra
Numero de ensayo	ECQE-6
Tipo de ensayo	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos de los ensayos

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Contenido del elemento en la muestra de suelo
Si	33,7	34,7	35,2	31,9	30	33,1
Al	28,3	29,6	26,5	26,9	22,2	26,7
Fe	4,6	5,9	6,8	7,8	4,7	5,96
K	2,2	<1,0	5,6	3,3	10,4	4,5
Mg	1,8	3,9	2,7	1,9	3,3	2,72



ANEXOS

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

FICHA TÉCNICA # 7	
Título de ensayo	Diseño e implementación del sistema experimental
Objetivo	Preparar una solución de ácido fosfórico 0,1 M, para utilizarse en el tratamiento
Numero de ensayo	EDE-7
Tipo de ensayo	Cálculos de soluciones electrolíticas (H₃PO₄ 0,1 M)
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Condiciones de operación

Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄
Concentración	96 %
Masa molar (mM)	97,97 g/mol
Densidad (ρ)	1,68 g/cm ³

Cálculo ácido fosfórico (H₃PO₄)

$$M = ? \quad \frac{1,68g H_3PO_4}{mL H_3PO_4} \times \frac{96g H_3PO_4}{100g H_3PO_4} \times \frac{1mol H_3PO_4}{97,97g H_3PO_4} \times \frac{1000mL H_3PO_4}{1L H_3PO_4}$$

$$M = 16,46 \frac{mol}{L} H_3PO_4$$

Donde:

M = Molaridad

g = gramos

L = Litros

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

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0,1M \times 1000mL}{16,46M} = 6,07mL H_3PO_4 \quad \rightarrow \quad 1000 mL \text{ Agua destilada}$$

FICHA TÉCNICA # 8

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-8
Tipo de ensayo	Cálculos de soluciones electrolíticas (CH₃COOH 0,1 M)
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

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)

$$M = ? \frac{1,05g \text{ CH}_3\text{COOH}}{\text{mL CH}_3\text{COOH}} \times \frac{99,7g \text{ CH}_3\text{COOH}}{100g \text{ CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1\text{mol CH}_3\text{COOH}}{60,05g \text{ CH}_3\text{COOH}} \times \frac{1000\text{mL CH}_3\text{COOH}}{1L \text{ CH}_3\text{COOH}}$$

$$M = 17,43 \frac{\text{mol}}{L} \text{ CH}_3\text{COOH}$$

Donde:

M = Molaridad

g = gramos

L = Litros

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

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{0,1M \times 1000\text{mL}}{17,43M} = 5,73\text{mL CH}_3\text{COOH} \rightarrow 1000 \text{ mL Agua destilada}$$

Donde:

V = Volumen

C = Concentración

mL = Mililitros

FICHA TÉCNICA # 9

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-9
Tipo de ensayo	Cálculos de la solución humectante (FeSO ₄ 0,1 M)
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

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)

$$g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O_{99\%}} = V \times M \times \frac{\text{Peso inicial}}{1000}$$

$$g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O_{99\%}} = 1000mL \times 0,1M \times \frac{277,9 \text{ g/mol}}{1000} = 27,79$$

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O_{99\%} = 27,79 = \frac{100g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}}{99g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}} = 1,00 \times 27,79$$

$$g_{FeSO_4 \cdot 7H_2O_{99\%}} = 28,07 \rightarrow 1000 \text{ mL Agua destilada}$$

Donde:

M = Molaridad

g = gramos

L = Litros

mL = Mililitros

V = Volumen

FICHA TÉCNICA # 10

Título de ensayo	Diseño e implementación del sistema experimental
Objetivo	Plantear las condiciones experimentales iniciales de operación
Numero de ensayo	EDE-10
Tipo de ensayo	Diseño experimental
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

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

Tratamiento	Tiempo de humectación	Distancia entre electrodos	Tiempo de tratamiento	Tipo de electrolito	Tipo de agente humectante	Voltaje
T1	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	25 V
T1	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	25 V
T1	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	25 V
T2	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	35 V
T2	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	35 V
T2	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	35 V
T3	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	45 V
T3	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	45 V
T3	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	45 V
T4	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	55 V
T4	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	55 V
T4	5 horas	15 cm	48 horas	Ac. Acético (+) A. Fosfórico (-)	FeSO ₄ 0,1M	55 V

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

Nota: los tratamientos se realizaron por triplicado.

ANEXOS

Anexo D: Resultados de los análisis de electroremediación aplicados a la muestra de suelo contaminados con metales pesados Cd y Ni.

FICHA TÉCNICA # 11

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la concentración de Cd y Ni, después del tratamiento electrocinético.
Numero de ensayo	EEMP-11
Tipo de ensayo	Análisis de la concentración de Cd y Ni por absorción atómica
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos de los ensayos

Tratamiento	[Cd] mg/Kg		[Ni] mg/Kg		Voltaje (V)	Amperaje (A)
	inicial	final	inicial	final		
T1	406	152	250	83,3	25	0,09
T1	406	150,1	250	84,9		
T1	406	151,05	250	84,1		
T1-Promedio	406	151,05	250	84,1		
T2	406	86,7	250	60	35	0,18
T2	406	82,9	250	63,1		
T2	406	84,8	250	61,55		
T2-Promedio	406	84,8	250	61,55		
T3	406	26,8	250	39,4	45	0,24
T3	406	24,3	250	35		
T3	406	25,55	250	37,2		
T3-Promedio	406	25,55	250	37,2		
T4	406	39,3	250	45,1	55	0,28
T4	406	40,1	250	46,2		
T4	406	39,7	250	45,65		
T4-Promedio	406	39,7	250	45,65		

FICHA TÉCNICA # 12

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del cadmio en el cátodo
Numero de ensayo	EVE-12
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Cd
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo**[Cd] (mg/L) CÁTODO**

No. Alícuota	Tiempo (h)	[Cd] (mg/L)	V (mL)	Cd (mg)	Velocidad Cd (mg Cd/L*h)
1	2	0,05	95	0,0048	0,025
2	4	0,05	95	0,0048	0,013
3	10	0,05	95	0,0048	0,005
4	16	0,05	95	0,0048	0,003
5	18	0,05	95	0,0048	0,003
6	24	0,05	95	0,0048	0,002
7	30	0,05	95	0,0048	0,002
8	32	0,05	95	0,0048	0,002
9	38	0,05	95	0,0048	0,001
10	40	0,05	95	0,0048	0,001
11	46	0,05	95	0,0048	0,001
12	48	0,05	95	0,0048	0,001
Total / promedio				0,057	0,005

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

FICHA TÉCNICA # 13

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del níquel en el cátodo
Numero de ensayo	EVE-13
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Ni
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo**[Ni] (mg/L) CÁTODO**

No. Alícuota	Tiempo (h)	[Ni] (mg/L)	V (mL)	Ni (mg)	Velocidad Ni (mg Ni/L*h)
1	2	0,12	95	0,011	0,060
2	4	0,12	95	0,011	0,030
3	10	0,11	95	0,010	0,011
4	16	0,11	95	0,010	0,007
5	18	0,11	95	0,010	0,006
6	24	0,12	95	0,011	0,005
7	30	0,1	95	0,010	0,003
8	32	0,1	95	0,010	0,003
9	38	0,09	95	0,009	0,002
10	40	0,09	95	0,009	0,002
11	46	0,12	95	0,011	0,003
12	48	0,12	95	0,011	0,003
Total / promedio				0,124	0,011

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

FICHA TÉCNICA # 14

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del cadmio en el ánodo
Numero de ensayo	EVE-14
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Cd
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo**[Cd] (mg/L) ÁNODO**

No. Alícuota	Tiempo (h)	[Cd] (mg/L)	V (mL)	Cd (mg)	Velocidad Cd (mg Cd/L*h)
1	2	0,05	95	0,0048	0,025
2	4	0,05	95	0,0048	0,013
3	10	0,05	95	0,0048	0,005
4	16	0,05	95	0,0048	0,003
5	18	0,05	95	0,0048	0,003
6	24	0,05	95	0,0048	0,002
7	30	0,05	95	0,0048	0,002
8	32	0,05	95	0,0048	0,002
9	38	0,05	95	0,0048	0,001
10	40	0,05	95	0,0048	0,001
11	46	0,05	95	0,0048	0,001
12	48	0,05	95	0,0048	0,001
Total / promedio				0,057	0,005

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

FICHA TÉCNICA # 15

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la velocidad de enriquecimiento del níquel en el ánodo
Numero de ensayo	EVE-15
Tipo de ensayo	Velocidad de enriquecimiento del Ni
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo

[Ni] (mg/L) ÁNODO					
No. Alícuota	Tiempo (h)	[Ni] (mg/L)	V (mL)	Ni (mg)	Velocidad Ni (mg Ni/L*h)
1	2	0,12	95	0,011	0,060
2	4	0,12	95	0,011	0,030
3	10	0,11	95	0,010	0,011
4	16	0,12	95	0,011	0,008
5	18	0,14	95	0,013	0,008
6	24	0,16	95	0,015	0,007
7	30	0,14	95	0,013	0,005
8	32	0,14	95	0,013	0,004
9	38	0,15	95	0,014	0,004
10	40	0,14	95	0,013	0,004
11	46	0,14	95	0,013	0,003
12	48	0,15	95	0,014	0,003
Total / promedio				0,155	0,012

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

FICHA TÉCNICA # 16

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Determinar la masa acumulada del níquel en los pozos.
Numero de ensayo	EDMP-16
Tipo de ensayo	Masa acumulada del níquel en ánodo y cátodo
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo

Masa acumulada de Níquel		
Tiempo (h)	Pozo Anódico (mg Ni)	Pozo catódico (mg Ni)
2,00	0,011	0,011
4,00	0,023	0,023
10,00	0,033	0,033
16,00	0,045	0,044
18,00	0,058	0,054
24,00	0,073	0,066
30,00	0,086	0,075
32,00	0,100	0,085
38,00	0,114	0,093
40,00	0,127	0,102
46,00	0,141	0,113
48,00	0,155	0,124
Total	0,155	0,124

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

FICHA TÉCNICA # 17

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Realizar los balances de masa de níquel y cadmio en el sistema.
Numero de ensayo	CBM-17
Tipo de ensayo	Balances de masa de níquel y cadmio en el sistema.
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Condiciones de operación

Níquel		
Parámetro	valor	unidad
Dimensiones de la celda	15x10x8	cm
Volumen de la celda	1200	cm ³
Volumen ocupado por la muestra	450	cm ³
Volumen de los pozos	95	mL
Peso total de la muestra	600	g
[Cd] inicial	406	ppm
[Ni] inicial	250	ppm

MASA DE NÍQUEL MIGRADA EN EL PROCESO

Masa inicial de níquel en toda la celda.

Peso: 600g

$$m_{Ni} = 0,6Kg \times \left(250 \frac{mgNi}{Kg} \right) = 150 mgNi$$

Región catódica de mayor concentración en la celda.

Distancia: 9 cm a 15 cm

Volumen ocupado: 180 cm³

Peso: 240 g

$$m_{Ni} = 0,24Kg \times (119,00 + 201,02 + 283,08) \frac{mgNi}{Kg}$$

$$m_{Ni} = 144,75 mgNi$$

Zona intermedia de la celda

Distancia: 6 cm a 9 cm

Volumen: 90 cm³

Masa: 120 g

$$m_{Ni} = 0,12Kg \times (39,40 \frac{mgNi}{Kg})$$

$$m_{Ni} = 4,74 mgNi$$

Región anódica de menor concentración en la celda.

Distancia: 0 cm a 6 cm

Volumen ocupado: 180 cm³

Peso: 240 g

$$m_{Ni} = 0,24Kg \times (27,20 + 32,01 + 35,07) \frac{mgNi}{Kg}$$

$$m_{Ni} = 22,63 mgNi$$

Masa de níquel acumulada en el ánodo

Volumen: 95 cm³

$$m_{Ni} = 95cm^3 \times (1,63 \frac{mgNi}{L} \times \frac{1L}{1000cm^3})$$

$$m_{Ni} = 0,15 mg Ni$$

Masa de níquel acumulada en el cátodo

Volumen: 95 cm³

$$m_{Ni} = 95cm^3 \times (1,31 \frac{mgNi}{L} \times \frac{1L}{1000cm^3})$$

$$m_{Ni} = 0,12 mg Ni$$

MASA CADMIO MIGRADA EN EL PROCESO

Masa inicial de cadmio en toda la celda.

Peso: 600g

$$m_{Cd} = 0,6Kg \times \left(406 \frac{mgNi}{Kg}\right) = 243,60 \text{ mgCd}$$

Región catódica de mayor concentración en la celda.

Distancia: 9 cm a 15 cm

Volumen ocupado: 180 cm³

Peso: 240 g

$$m_{Cd} = 0,24Kg \times (66,09 + 688,50 + 996,40) \frac{mgCd}{Kg}$$

$$m_{Ni} = 420,24 \text{ mgCd}$$

Zona intermedia de la celda

Distancia: 6 cm a 9 cm

Volumen: 90 cm³

Masa: 120 g

$$m_{Cd} = 0,12Kg \times \left(26,80 \frac{mgCd}{Kg}\right)$$

$$m_{Cd} = 3,22 \text{ mgCd}$$

Región anódica de menor concentración en la celda.

Distancia: 0 cm a 6 cm

Volumen ocupado: 180 cm³

Peso: 240 g

$$m_{Cd} = 0,24Kg \times (16,03 + 21,02 + 25,40) \frac{mgCd}{Kg}$$

$$m_{Cd} = 14,99 \text{ mgCd}$$

FICHA TÉCNICA # 18

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
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 de corriente de la muestra tres a 45V
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni

Resultados obtenidos en el ensayo

H(h)	Voltaje (V)	Amperaje (A)	Densidad de carga (mA/cm ²)	pH pozo anódico	pH pozo catódico
0	45	0,24	4,00	3,212	1,977
1	45	0,24	4,00	3,196	1,908
2	45	0,24	4,00	3,261	1,939
3	45	0,23	3,83	3,200	1,945
4	45	0,22	3,67	3,299	1,968
5	45	0,2	3,33	3,185	1,977
6	45	0,19	3,17	3,212	1,973
7	45	0,16	2,67	3,228	2,006
8	45	0,15	2,50	3,102	2,019
9	45	0,14	2,33	3,156	1,999
10	45	0,13	2,17	3,050	2,050
11	45	0,13	2,17	2,978	2,038
12	45	0,13	2,17	2,904	2,048
13	45	0,12	2,00	2,989	2,058
14	45	0,13	2,17	2,965	2,068
15	45	0,13	2,17	2,942	2,078
16	45	0,12	2,00	2,918	2,088
17	45	0,17	2,83	2,895	2,098
18	45	0,17	2,83	2,871	2,108
19	45	0,17	2,83	2,848	2,118
20	45	0,17	2,83	2,824	2,128
21	45	0,16	2,67	2,801	2,138
22	45	0,16	2,67	2,778	2,148
23	45	0,15	2,50	2,754	2,158
24	45	0,14	2,33	2,731	2,168
26	45	0,13	2,17	2,707	2,178
28	45	0,12	2,00	2,684	2,188
30	45	0,11	1,83	2,660	2,197
32	45	0,10	1,67	2,637	2,207
34	45	0,09	1,50	2,614	2,217
36	45	0,07	1,17	2,590	2,227

38	45	0,09	1,50	2,567	2,237
40	45	0,05	0,83	2,543	2,247
42	45	0,03	0,50	2,520	2,257
44	45	0,03	0,50	2,496	2,267
46	45	0,02	0,33	2,473	2,277
48	45	0,01	0,17	2,450	2,287
PROM	45,00	0,14	2,27	2,87	2,11

Realizado por: Cristian Carrera, 2018

ANEXOS

Anexo E: Galería fotográfica

FICHA FOTOGRÁFICA # 19

Título de ensayo	Remediación electrocinética de la muestra de suelo contaminada con MP.
Objetivo	Elaborar una galería fotográfica descriptiva de todo el proceso investigativo
Numero de ensayo	EGF-19
Tipo de ensayo	Descripción fotográfica de proceso de electroremediación
Tipo de muestra	Muestra suelo contaminada con metales pesados Cd y Ni



Estación de operaciones centrales
Petroamazonas sector la Parker



Selección sub-muestra zona cercana al
pozo



Excavación sub-muestra, P1 ubicación
vía parroquia San Carlos



Riachuelo afectado por derrame de
petróleo, barreras de contención



Riachuelo afectado por derrame de petróleo, muros de contención



Toma de sub-muestra simple



Área neta afectada por el derrame de petróleo



Homogenización de muestras



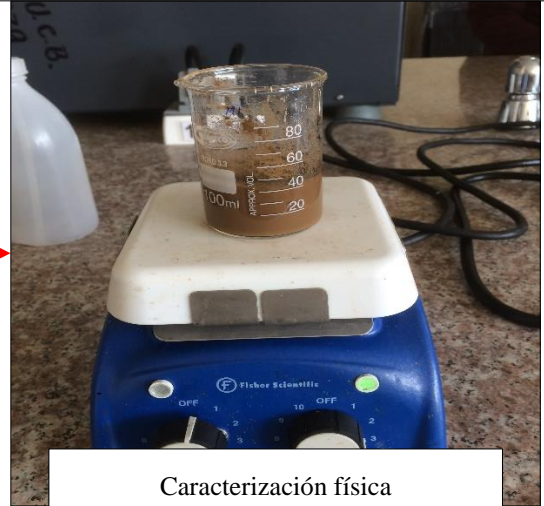
Excavación de sub-muestra simple P17, profundidad 0-20 cm



Enfundado y rotulado de muestras compuestas



Caracterización física
- TAMIZADO



Caracterización física
- AGITACIÓN MAGNÉTICA



Caracterización física
- DENSIDAD APARENTE



Caracterización físico-química
- pH



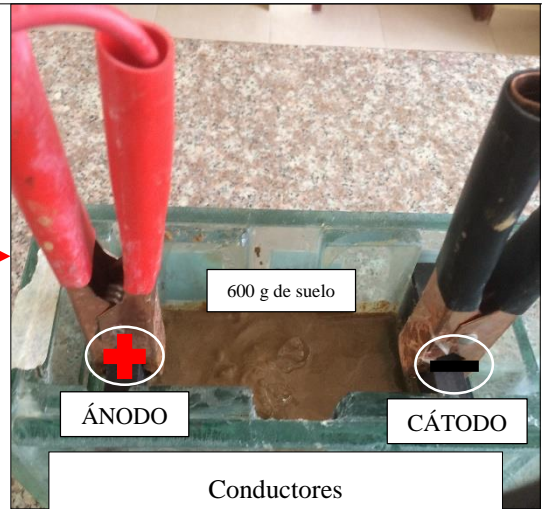
Caracterización física
- DENSIDAD REAL



Caracterización físico-química
- C.E.



Fuente de poder regulable de 0-60 V; 0-5A

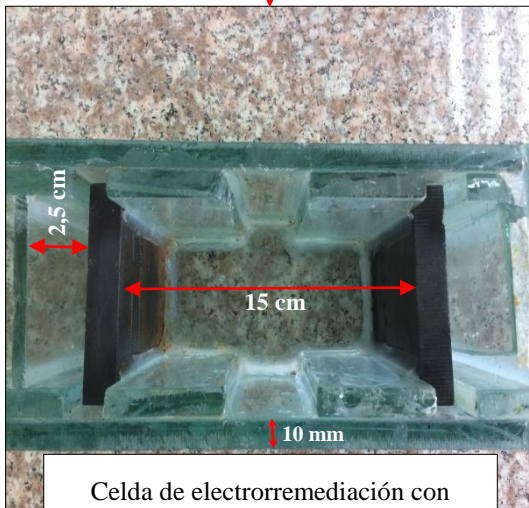


600 g de suelo

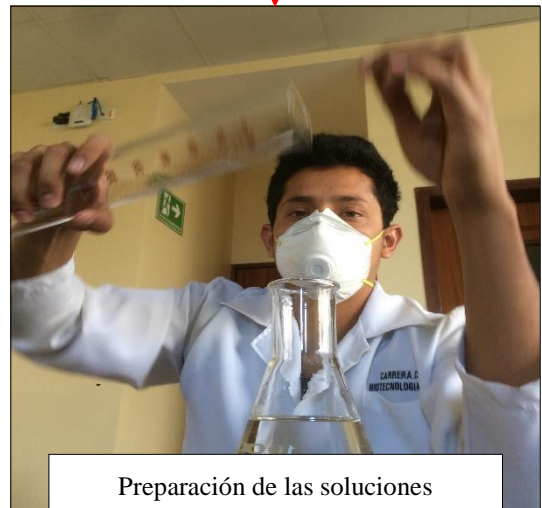
ÁNODO

CÁTODO

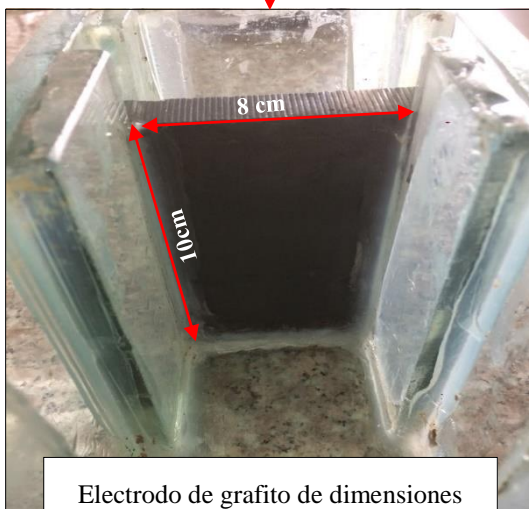
Conductores positivo (+) y negativo (-)



Celda de electroremediación con capacidad de 1200 cm³



Preparación de las soluciones (CH₃COOH; H₃PO₄; FeSO₄) 0,1M



Electrodo de grafito de dimensiones 10x8x1,5cm.



Soluciones preparadas para el experimento de remediación



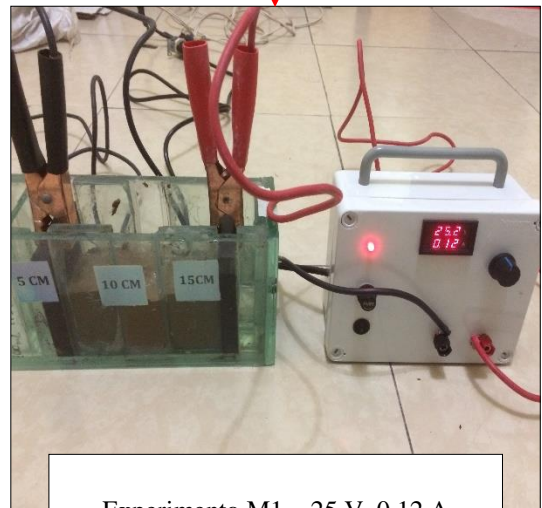
Humectación de la muestra con FeSO_4 0,1M



Arreglos para aumentar la conductividad de corriente



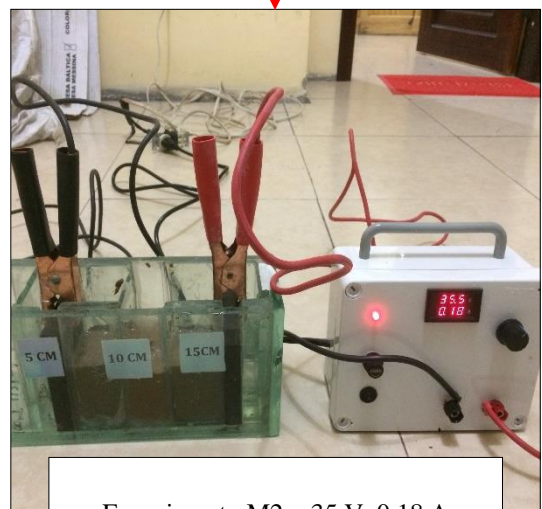
Muestra humectada en reposo (5 h)



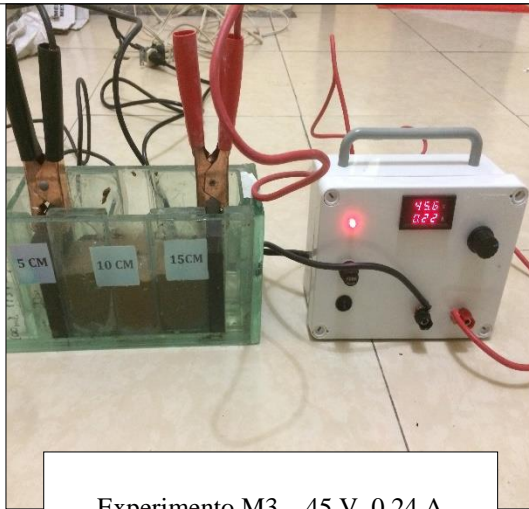
Experimento M1 – 25 V, 0,12 A



Colocación de la muestra humectada en la celda de remediación



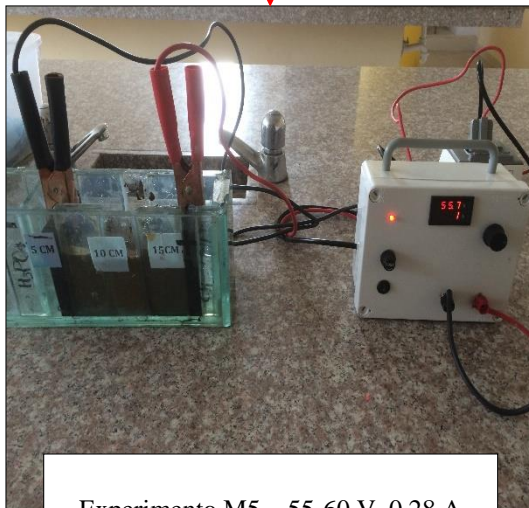
Experimento M2 – 35 V, 0,18 A



Experimento M3 – 45 V, 0,24 A



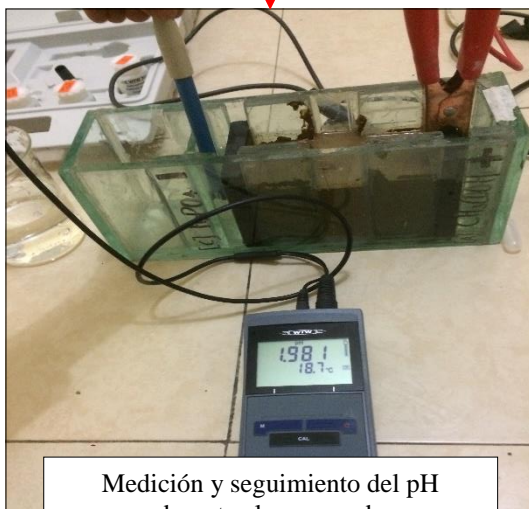
Secado de muestra después del experimento de los tres estratos



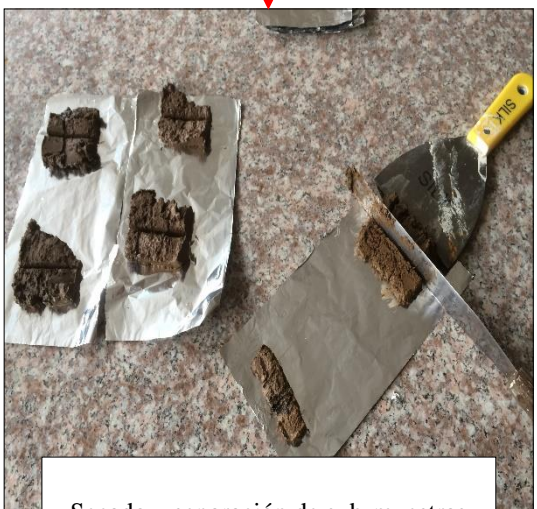
Experimento M5 – 55-60 V, 0,28 A



Extracción de sub-muestras a cada centímetro del área de remediada



Medición y seguimiento del pH durante el proceso de electroremediación



Secado y separación de sub-muestras



Secado natural del total de muestras previo a envío a analizar



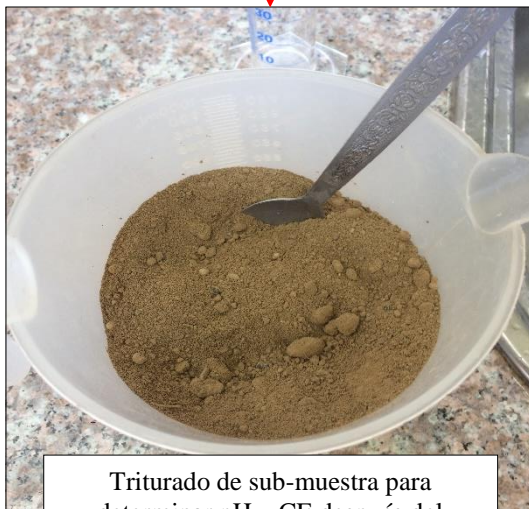
Determinación de pH y CE final



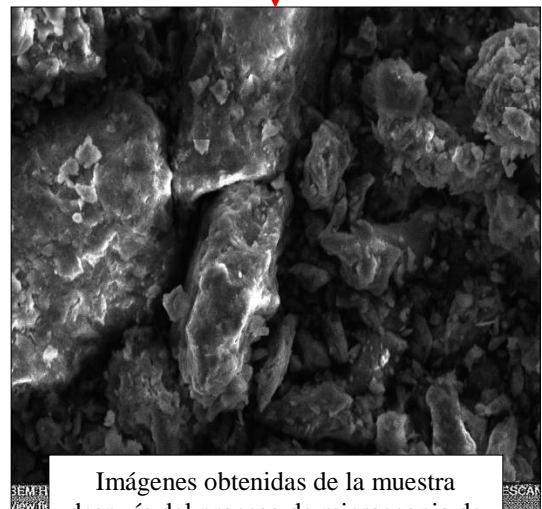
Secado de muestras en la estufa para analizar por absorción atómica



Análisis de microscopia de barrido electrónico (SEM)



Triturado de sub-muestra para determinar pH y CE después del proceso experimental



Imágenes obtenidas de la muestra después del proceso de microscopia de barrido electrónico (SEM)