



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Casos de estudio de métodos de
remediación: bioventeo, oxidación
química y remediación
electrocínética**

TESINA

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Eric Alexis Guadarrama Medina

DIRECTORA

Dra. María del Rosario Iturbe Argüelles



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Primero que nada, quiero agradecer a María Medina y Alejandro Guadarrama, mis padres, por brindarme su apoyo durante todo este trayecto.

A la UNAM por otorgarme la oportunidad de ser parte de esta gran comunidad.

Y finalmente a María Arredondo y Edgar Galicia, los cuales me hicieron más placentera la experiencia en esta carrera.



Índice

Resumen	4
Glosario	4
Objetivos.....	6
Introducción	6
Marco Teórico.....	9
Bioventeo.....	14
Uso	14
Consideraciones.....	14
Otras variantes.....	15
Costos	15
Duración.....	16
Casos de estudio	16
Bioventeo y bioestimulación para tratar el drenaje ácido de mina.....	16
Bioventeo, biosparging y fitoextracción en un sitio de construcción contaminado con metales pesados y combustible.....	22
Fitorremediación.....	26
Oxidación química	31
Oxidantes.....	31
Permanganato	31
Persulfato.....	32
Peróxido de hidrógeno.....	32
Enfoques y consideraciones	33
Monitoreo e interpretación.....	33
Uso.....	34
Consideraciones.....	35
Duración.....	36
Casos de estudio.....	36
Recuperación de hierro del drenaje ácido de mina como fuente Fenton para el tratamiento de aguas residuales.	36
Remediación electrocinética.....	43
Desventajas.....	44
Ventajas.....	45



Casos de estudio.....	45
Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros.....	45
Uso de carbón activado y ácido cítrico para mejorar la electroremediación en un suelo contaminado por Pb.....	50
Regenesis.....	56
Biodegradación aerobia.....	56
ISCO - Oxidación química In Situ.....	56
ISCR - Reducción química In Situ	57
Conclusiones.....	59
Referencias.....	62



Resumen

Si bien existen distintos métodos de remediación para remover contaminantes como metales pesados e hidrocarburos del suelo y el agua subterránea, no todos se aplican a gran escala en el país. En el presente trabajo se muestran casos de estudio y experimentos de distintas zonas contaminadas que demuestran los resultados positivos obtenidos al aplicar el bioventeo, la oxidación química o la electrorremediación.

Se demuestra que, por ser un método biológico, el bioventeo obtiene mayores tasas de remoción si trabaja en conjunto con otros métodos similares como lo son el bioaumento, la fitoextracción y el biosparging, los cuales funcionaron para remover metales pesados e hidrocarburos en una zona industrial de pintura, así como metales pesados en una simulación de suelo contaminado por drenaje ácido de mina.

La oxidación química se aplicó para tratar agua residual por medio de las reacciones Fenton, las cuales necesitan hierro y peróxido de hidrógeno para actuar como oxidantes. En un entorno ácido y con un ligero aumento de temperatura se obtuvieron tasas de 80% de oxidación lo que favorece el uso de un residuo minero ácido y con contenido de hierro para tratar a otro residuo.

Por último, la electrorremediación se enfoca en dos experimentos dedicados a remover principalmente plomo, cadmio y arsénico de un suelo arenoso, utilizando agua y ácido acético como electrolitos, así como carbón activado y ácido cítrico para acondicionar el suelo.

Abstract

There are different remediation methods to remove contaminants such as heavy metals and hydrocarbons from soil and groundwater, not all of them are applied on a large scale in the country. This paper shows case studies and experiments of different contaminated areas that demonstrate the positive results obtained by applying bioventing, chemical oxidation or electroremediation.

Bioventing obtains higher removal rates if it works in conjunction with other similar methods such as bioaugmentation, phytoextraction and biosparging, which worked to remove heavy metals and hydrocarbons in an operating industrial painting area, as well as heavy metals in a simulation of soil contaminated by acid mine drainage.

Chemical oxidation was applied to treat wastewater by means of Fenton reactions, which require iron and hydrogen peroxide to act as oxidants. In an acidic environment and with a slight increase in temperature, oxidation rates of 80% were obtained, which favors the use of an acidic iron-containing mining waste to treat another waste.

Electroremediation focuses on two experiments dedicated to remove lead, cadmium and arsenic from a sandy soil, using water and acetic acid as electrolytes, as well as activated carbon and citric acid to condition the soil.



Glosario

Biomasa – Toda materia orgánica susceptible de ser utilizada como fuente de energía. Tipo de energía renovable a base de materia orgánica. Materia orgánica generada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, que es utilizable como energía. (BIOPLAT, 2014)

Biosorción – Es un proceso que utiliza biomasa viva o muerta, para retirar o inmovilizar iones metálicos de un medio líquido o sólido. (Mejía G., 2006)

Demanda Química de Oxígeno (COD) – Chemical Oxygen Demand. Cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica por medios químicos y convertirla en agua y CO₂. Cuanto mayor sea el valor, más contaminada está el agua. (Induanalisis, 2019)

Demanda bioquímica de oxígeno (BOD) – Biochemical Oxygen Demand. Cantidad de oxígeno consumido por microorganismos al degradar la materia orgánica de una muestra líquida. Cuanto mayor sea el valor, más contaminada está el agua. (Induanalisis, 2019)

Desorción – Fenómeno por el cual una sustancia se libera desde una superficie. (Somorjai, A., 2010)

Expresión – De acuerdo con la biología, la expresión génica es el proceso por medio del cual todos los organismos transforman la información codificada por los ácidos nucleicos en proteínas necesarias para su desarrollo, funcionamiento y reproducción. (NHGRI, 2022)

Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP) – Término usado para describir una gran familia de muchos compuestos químicos originados de petróleo crudo. Mezcla de productos químicos compuestos principalmente de hidrógeno y carbono. (ATSDR, 1999)

Inerte – En la química, se refiere a sustancias o compuestos que no reaccionan con el entorno donde se encuentren.

Mineralización - En términos de remediación, consiste en la descomposición de un hidrocarburo en dióxido de carbono CO₂ y agua H₂O.

NAPL - Non-aqueous phase liquid (Fase líquida no acuosa). Contaminantes líquidos orgánicos que no se disuelven ni se mezclan fácilmente con el agua como el aceite, la gasolina y los productos derivados del petróleo. (Yong R., 2019)

Policlorobifenilos – Sustancias cloradas sintéticas de alta toxicidad. Usadas principalmente como líquido refrigerante y lubricante en transformadores, condensadores y otros equipos eléctricos. (PRTR, s.f.)

Surfactante – Compuestos que cambian la tensión superficial del agua haciendo que las moléculas sean más resbaladizas entre sí provocando que interactúen más fácilmente con el agua y el aceite. (Chemical Safety Facts, 2022)

Sustrato – Suelo. Entorno. Es la base, materia o sustancia que sirve de sostén a un organismo para que este desarrolle sus funciones vitales. (Academic, s.f.)



Objetivos

General

Presentar los casos de estudio y experimentos de tres métodos de remediación poco utilizados a nivel nacional, así como los avances que existen en la implementación de dichas técnicas en otros países para poder aplicarlos en la remediación de sitios contaminados por la presencia de la industria minero-metalúrgica.

Específicos

- Mostrar de forma concisa los problemas y las soluciones a las que se enfrentaron en diversos proyectos.
- Identificar cómo es que estos métodos pueden ser aplicados para el tratamiento del drenaje ácido.
- Concientizar sobre el uso de estos tres métodos de remediación y la importancia que tienen en la restauración del suelo y el agua.

Introducción

Los seres vivos siempre han poseído la capacidad de adaptarse en el medio donde se encuentran. Este modo de sobrevivir permite que generaciones enteras interactúen con su entorno creando vínculos con otras especies, estableciendo finalmente un complicado ciclo de convivencia que beneficia tanto a organismos internos como a externos.

El hombre ha sabido aprovechar su conocimiento y por medio de la creación de diferentes herramientas logró automatizar su recolección de recursos. Todo su ingenio y comprensión del medio han permitido un paulatino desarrollo tecnológico con el que ha sido capaz de crear máquinas y procesos que le facilite conseguirlos.

Desafortunadamente el desarrollo se ha vuelto tan grande que la transformación de estos recursos en materias primas ha generado una gran cantidad de desechos incompatibles con el medio ambiente, causando distintos grados de contaminación en el suelo y el agua que en determinado tiempo perjudica la salud de los seres vivos.

De acuerdo con el Inventario de Emisiones Tóxicas (Toxics Release Inventory, TRI) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), hasta el 2020 existían 4 sectores industriales que representaron el 76% (2.33



billion pounds) de las emisiones de sustancias tóxicas procedentes de cualquier tipo de derrame, fuga, bombeo, vertido, emisión, vaciado, descarga, inyección, escape, lixiviación, vertido o disposición en el medio ambiente (incluido el abandono o desecho de barriles, contenedores y otros recipientes cerrados) [EPA (2022)]. Como se observa en el siguiente gráfico, las industrias que generan mayor polución son la minería metálica, la fabricación de productos químicos, la metalurgia y el sector de servicios eléctricos.

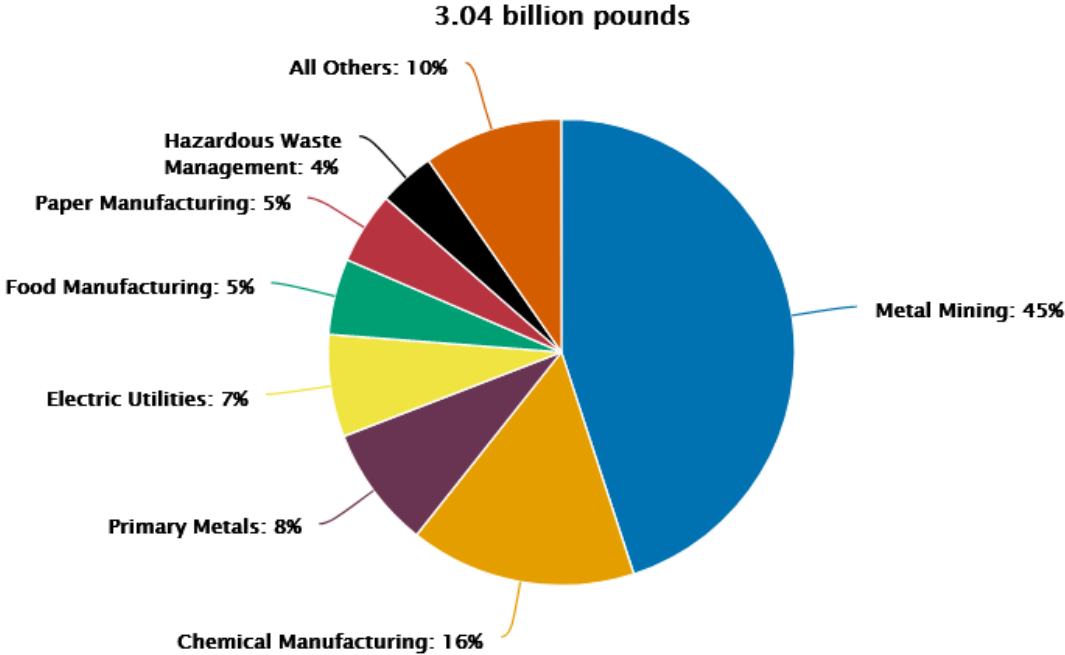


Figura 1: Disposición total de desperdicios por industria, 2020. Fuente: EPA, 2022.

El TRI contiene datos sobre los reactivos tóxicos que se fabrican, procesan, utilizan y/o gestionan en miles de instalaciones de Estados Unidos. Esta información refleja la cantidad de compuestos químicos manejados por las instalaciones como desechos, incluidas las cantidades liberadas al ambiente, tratadas, quemadas para obtener energía, recicladas y transferidas de una instalación a otra para su liberación o manejo posterior.

Las sustancias químicas pertenecientes al TRI incluyen más de 800 compuestos tóxicos, los cuales en general causan cáncer u otros efectos crónicos en la salud humana, efectos agudos desfavorables para la salud humana y/o efectos ambientales adversos significativos.



Debido a que todos estos compuestos presentan un alto riesgo para los seres vivos, es muy importante desarrollar métodos de remediación que se encarguen de reducir los niveles de contaminación en el suelo y el agua. Estos procesos aprovechan la naturaleza del entorno y la composición de los residuos nocivos para poder eliminarlos o transportarlos fuera del medio en el que se encuentran.

Si bien existen varios métodos que, de manera general se dividen en biológicos, fisicoquímicos y térmicos, hay métodos preferidos por usar debido a que son económicos, fáciles de aplicar y regionalmente han mostrado buenos resultados en su aplicación. Sin embargo, no explorar los restantes procesos de remediación reduce la posibilidad de obtener mayores porcentajes de remoción sobre determinados contaminantes.

Tal es el caso de la electrorremediación, el bioventeo y la oxidación química. El primero posee la ventaja de ser el único método aplicable en suelos compuestos de partículas finas y bajo determinadas condiciones pueden separarse aniones y cationes a través de cualquier medio poroso, pudiendo incluso retroceder el problema de la intrusión salina en las zonas costeras [Lageman R. (s.f.)] y limpiar zonas arenosas en las que fueron depositados metales pesados. Con esta técnica se podrían limpiar áreas en las que hubo alguna presencia de drenaje ácido, causado de manera natural o antropogénica, e incluso como alternativa para recuperar las leyes de minerales contenidos en jales que alguna vez fueron consideradas como bajas.

El bioventeo mejora las condiciones del suelo para reactivar la interacción entre los microorganismos, permitiéndoles degradar hidrocarburos y disminuir la concentración de sulfatos en medios donde haya una presencia de Drenaje Ácido de Mina (DAM).

Por último, la oxidación química ofrece una nueva alternativa para utilizar el hierro presente en el DAM en las reacciones Fenton y así obtener una alternativa para tratar las aguas residuales.

Mientras que el primer método sigue siendo investigado al realizar experimentos con distintos tipos de sustancias que mejoren la remoción de los metales pesados, los últimos dos han sido mejorados a tal punto que no es necesario



inyectar aire ni usar elementos oxidantes para eliminar la contaminación. Una empresa llamada Regenesis ha podido crear compuestos químicos que realizan esas mismas funciones, permitiendo que no exista un gran movimiento de tierra y que no representen daños al entorno inmediato.

Los resúmenes de estas técnicas se muestran a continuación presentando las ventajas de su aplicación con la idea de promover su uso en los proyectos de nuestro país.

Marco Teórico

En función del principio de acción, los métodos de remediación se dividen en 3 categorías generales. La elección de la técnica implementada dependerá de la caracterización del contaminante, la naturaleza del medio donde se encuentre, la inversión económica disponible y el impacto ambiental que pueda ocasionar.

De acuerdo con Cortinas (2002) el objetivo primordial de la remediación se basa en restaurar al suelo y al agua su valor ecológico y/o económico. En el caso de los suelos, es importante especificar el destino final que se les vaya a dar, siendo las opciones más viables:

- Regresar los suelos tratados a su lugar de origen, siempre y cuando no representen un riesgo para la salud y los ecosistemas.
- El uso de suelo en lugares donde se desarrollan actividades industriales o económicas.
- Uso como materiales de construcción o en otras actividades.

De estos puntos anteriores, se puede rescatar que las tecnologías de remediación se pueden aplicar de manera *in-situ*, *on-site* y *off-site*.

El término *in-situ* se refiere al tratamiento aplicado en el lugar sin mover el suelo. No se requiere excavar, transportar ni almacenar el agua y suelo tanto contaminado como limpio. Para la extracción de los contaminantes es común usar agua o vapor, lo cual dependerá mucho de la caracterización del sitio. Esto trae como desventaja que el resultado del tratamiento genera residuos con altas concentraciones, los cuales deben ser llevados a otro sitio para su tratamiento y disposición final.

Las tecnologías *on-site* inician con la excavación del suelo para luego descontaminarlo en el mismo lugar y reintroducirlo al lugar de procedencia. En este caso, se maneja un gran movimiento de agua y suelo, con la ventaja de que se pueden realizar procesos más controlables y con mayor eficiencia a comparación de los métodos *in-situ*.

Finalmente, en los métodos *off-site* se transporta el suelo contaminado a instalaciones externas, lo que implica un alto costo en transporte, con la ventaja de



que se permite evaluar una posible recuperación de los contaminantes y una restauración completa del sitio contaminado.

Métodos de remediación biológicos

También conocido como biorremediación, estos procesos de limpieza aprovechan el metabolismo de los microorganismos presentes en el suelo para degradar y mineralizar principalmente a los contaminantes orgánicos. Para que esto suceda, deben existir condiciones adecuadas de pH, temperatura, humedad, así como una adecuada cantidad de nutrimentos mayores, menores y de oxígeno.

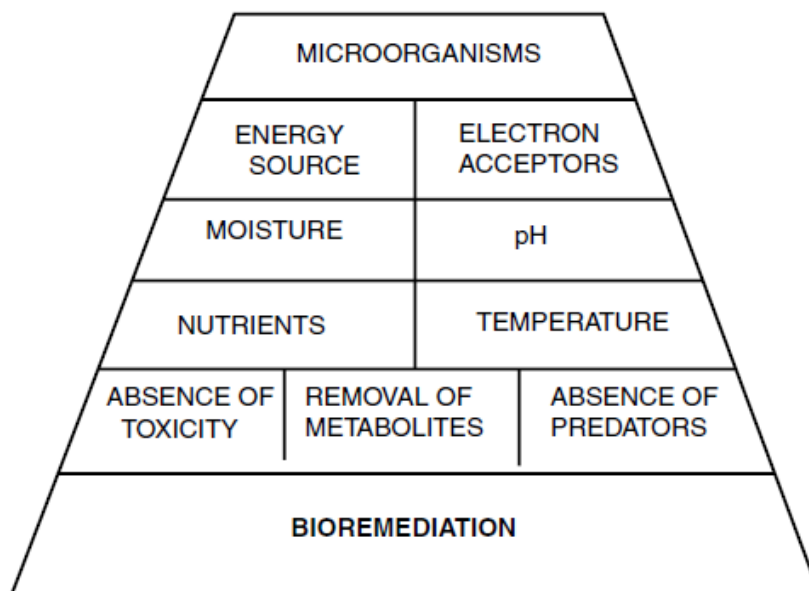


Figura 2: Parámetros esenciales para una adecuada biorremediación. Fuente: Young, 2019.

Las restricciones de estas técnicas se encuentran en función de la toxicidad y altas concentraciones de los hidrocarburos y metales pesados; incluso si la estructura química resulta muy compleja o si existe un alto contenido de limos y arcillas, la biorremediación no resulta un método adecuado.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las técnicas de biorremediación:

Tabla 1: Métodos de remediación biológicos.

Método	Descripción
Atenuación natural	Procesos naturales en suelos y aguas subterráneas que actúan sin la intervención humana para reducir masa, toxicidad, movilidad, volumen o concentración de contaminantes.
Bioaumentación	Adición de microorganismos ajenos al lugar de tratamiento. Sin embargo, se debe analizar si la presencia de estos puede resultar o no beneficiosa para las reacciones existentes.



Bioestimulación	Consiste en mejorar los parámetros del subsuelo mediante galerías filtrantes o pozos de inyección para que los microorganismos nativos realicen los procesos de biodegradación.
Biolabranza o landfarming	Similar a las biopilas, con la diferencia que las camas de suelo tienen una altura de medio metro y la aireación se realiza por medios mecánicos (arado y tractores).
Biopilas	Como su nombre lo indica, consiste en la creación de montículos homogeneizados de suelo (2 a 3 metros de altura) sobre una base impermeable, dotados en su interior con una serie de tuberías perforadas encargadas de airearlos a través de un sistema neumático.
Bioventeo	Inyección de aire a bajo caudal en la zona no saturada con el objetivo de incrementar la concentración de oxígeno para estimular la actividad microbiana.
Fitorremediación	Utiliza las plantas y su influencia en la rizosfera para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos de su matriz mediante una serie de cultivos programados.

Métodos de remediación fisicoquímicos

A diferencia de los métodos de biorremediación que transforman los contaminantes en compuestos inocuos, la remediación fisicoquímica se enfoca en la separación de diversas fases o sustancias con el fin de tratarlas en procesos aparte. Es decir, los contaminantes se transfieren a otro medio y se retiran del lugar para buscar el mejor modo de disponer de ellos. En la Tabla 2 se muestran las técnicas más comunes de utilizar.

Tabla 2: Métodos de remediación fisicoquímicos.

Método	Descripción
Lavado de suelos	Mezcla de suelo contaminado con agua y surfactantes que, mediante actividad mecánica, transfiere el contaminante a la fase acuosa.
Extracción de vapores	Succión de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) en zonas poco profundas mediante una campana de vacío colocada en la superficie del suelo.
Estabilización y solidificación	Consiste en inmovilizar, fijar o encapsular los contaminantes dentro del subsuelo para evitar su migración.



Electrocinética	Uso de corriente eléctrica en el subsuelo para disociar los contaminantes y dirigirlos a una solución circulante.
-----------------	---

Métodos de remediación térmicos

Son los procesos más rápidos y efectivos en cuanto a la destrucción de los contaminantes por medio de las altas temperaturas a las que se ven expuestos. No obstante, son los más costosos debido a los equipos requeridos para aplicarlos. La Tabla 3 refleja las técnicas más conocidas de estos procesos de limpieza.

Tabla 3: Métodos de remediación térmicos.

Método	Descripción
Desorción térmica	Calentamiento de suelo tamizado entre 250° y 600° C para volatilizar los contaminantes y tratarlos mediante otras técnicas.
Vitrificación	Estabilización del suelo contaminado al "derretirlo" a temperaturas entre 1,600° y 2,000° C. Al enfriarse, se convierte en un producto inerte y cristalino.
Incineración	Destrucción total del suelo contaminado. Solo hay liberación de H ₂ O y CO ₂ al ambiente y la materia remanente se dispone en un relleno sanitario.

Métodos de remediación de agua subterránea

A diferencia de los tres métodos mencionados con anterioridad, estas técnicas se aplican directamente en la zona saturada del suelo, es decir, dónde existe un manto freático a determinada profundidad. Debido a la presencia del agua, son más usadas las técnicas fisicoquímicas ya que no existen las condiciones para aplicar la mayoría de los procesos de biorremediación. En la Tabla 4 se muestran los métodos de remediación más comunes.

Tabla 4: Métodos de remediación para la zona saturada.

Método	Descripción
Inyección de aire	Transferencia de los COVs presentes en al agua a la zona no saturada mediante la inserción de grandes caudales de aire
Lavado en la zona saturada	Consiste en la inyección de una solución de lavado en las áreas contaminadas encargadas de modificar la naturaleza del contaminante
Bombeo y tratamiento	Extracción y tratamiento del agua contaminada para reinyectarla aguas arriba.
Paredes reactivas permeables	Muros permeables colocados en la dirección del agua subterránea encargados de



	transformar o inmovilizar los contaminantes disueltos.
Oxidación química	Compuestos oxidantes inyectados que transforman la contaminación en elementos más simples.

La elección de la técnica adecuada de remediación dependerá mucho de la naturaleza del contaminante y el entorno en el cual se va a desarrollar. Además de considerar la inversión que se requiere para la aplicación de una o más técnicas en conjunto que permitan restaurar las condiciones del suelo y el agua, se deben tomar en cuenta las repercusiones ambientales que puedan generar, tal como lo muestra la Tabla 5, puesto que la limpieza puede retirar componentes benéficos para el ecosistema en que se encuentra presente.

Tabla 5: Cuadro comparativo de tecnologías IN SITU. Fuente: De la Rosa, 2007.

Parámetro	Electro-remediación	Arrastre de fluidos	Extracción forzada con vapores	Oxidación química	“Landfarming”
Remoción de compuestos orgánicos	Ha demostrado ser eficiente para diversos compuestos orgánicos	Puede remover una cantidad limitada de compuestos orgánicos	Remueve sólo los que tengan una presión de vapor baja	No es muy efectiva para combustibles	Es muy eficiente para la mayoría de los contaminantes orgánicos
Remoción de compuestos inorgánicos	Es muy eficiente para contaminantes inorgánicos	Es eficiente, aunque puede dispersar el contaminante	No es efectiva para contaminantes inorgánicos	No suele ser efectiva para transformar el contaminante en otra forma de menor toxicidad	No es efectiva para contaminantes inorgánicos
Factibilidad de aplicación en suelos	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos	Sólo se puede aplicar a suelos de alta permeabilidad	Sólo se puede aplicar a suelos de alta permeabilidad	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos	Puede aplicarse a una gran variedad de suelos
Estado del suelo después del tratamiento	Dependiendo del tipo de suelo puede requerirse la regeneración (fertilización y adición de materia orgánica)	Dependiendo del tipo de suelo puede requerirse la regeneración (fertilización y adición de materia orgánica)	El suelo no requiere de acciones de regeneración	El suelo requiere de una profunda etapa de regeneración	El suelo no requiere de acciones de regeneración



Bioventeo

El bioventeo es un método *in situ* de remediación biológica que consiste en la ventilación forzada del subsuelo mediante la inyección de un gas (comúnmente aire) a la zona no saturada con el uso de pozos de inyección, esto con el fin de estimular la biodegradación de los contaminantes realizada por los microorganismos del entorno.

El objetivo más común de esta técnica consiste en aumentar por más del 5% la cantidad de oxígeno para estimular la actividad microbiana que mineraliza a los hidrocarburos del petróleo.

Dependiendo del modo en que se realice, el bioventeo puede considerarse como activo o pasivo. En general ambos ocupan uno o más pozos de ventilación, los cuales pueden operar tanto para inyectar aire (activo) o extraer vapores (pasivo) residentes en el suelo. Al retirar estos compuestos volátiles, se crea un ambiente de presión negativa, lo que ocasiona que el aire atmosférico ocupe ese lugar. Ambos métodos son eficientes en la zona vadosa.

Si bien este modo de operar es similar a la técnica de extracción de vapores, existe una gran diferencia entre ambos métodos. El caudal de aire inyectado en el bioventeo es bajo debido a la necesidad de aumentar la cantidad de oxígeno, mientras la extracción de vapores se realiza a caudales altos, esto con el fin de volatilizar los contaminantes.

14

Uso

Esta técnica es usada para tratar compuestos biodegradables aeróbicamente, tal como los hidrocarburos, principalmente compuestos orgánicos volátiles (COV) y compuestos orgánicos semi-volátiles (SVOC). Además, ejemplos de combustibles tratados exitosamente son la gasolina, combustible para aviones, queroseno y diesel. El bioventeo suele ocuparse para remediar sitios con productos de petróleo de peso medio, debido a que los componentes de peso ligero tienden a volatilizarse fácilmente mediante la aplicación de la extracción de vapores.

Consideraciones

De acuerdo con [Maroto \(2018\)](#), los factores por tomar en cuenta para asegurar un correcto desarrollo de la técnica de remediación son los siguientes:

- El medio debe ser lo más homogéneo posible, con bajos contenidos de arcilla y un valor de permeabilidad al aire adecuado ($> 10^{-10} \text{ cm}^2$).
- Deben existir condiciones adecuadas para la actividad microbiana. Rango de pH entre 6 y 8, humedad de 12 – 30 % en peso, temperatura entre 20° y 45°C y relación de nutrientes en el suelo N:P de 10:1.
- La accesibilidad del sitio a tratar tiene que poseer las condiciones adecuadas para instalar la infraestructura necesaria por utilizar.
- No debe existir una fluctuación del nivel freático con agua contaminada.



- En caso de existir etanol en el subsuelo, la remoción de contaminantes será mayor. [Gargione (2020)]

Otras variantes

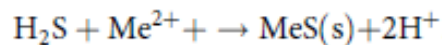
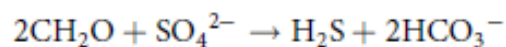
Debido a que los hidrocarburos no están presentes en sus compuestos más sencillos, existen algunas tecnologías que buscan la eliminación de otro tipo de estructuras.

El bioventeo cometabólico consiste en la inyección de metano o propano, el cual es metabolizado por las bacterias y a través de su expresión se forman enzimas que reaccionan con los COV clorados. Este mecanismo suele ocuparse en contaminantes como tricloroetileno (TCE), tricloroetano (TCA), dibromoetano y dicloroetileno (DCE).

El bioventeo anaerobio igual se utiliza para tratar compuestos clorados, policlorobifenilos (PCBs) y pesticidas. En lugar de inyectar aire, se usa nitrógeno combinado con donadores de electrones.

De acuerdo con trabajos previos [Ifeanyi y Yusuf (2021), Nagpal (2000)] se ha experimentado el uso de cepas bacterianas reductoras de sulfatos con sustrato orgánico como fuente de energía para la remoción de sulfatos en entornos con bajo contenido de oxígeno. Estos microorganismos llamados bacterias reductoras de sulfato (sulfate-reducing bacteria, SRB), bajo condiciones anaerobias, utilizan el sulfato para su metabolismo como aceptores de electrones, convirtiendo estos compuestos en sulfuro de hidrógeno.

Estos procesos sulfato-reductores se logran por medio de organismos sulfidogénicos: microorganismos anaerobios presentes en el agua residual, que utilizan azufre en lugar de oxígeno con el fin de obtener energía para oxidar compuestos orgánicos (CH_2O , de acuerdo con la Reacción 1) y producir bicarbonatos (HCO_3^-) y sulfuro biogénico (HS^-) a un $pH > 7$, que posteriormente producen sulfuro elemental el cual promueve la precipitación de los metales. [Ifeanyi A. (2021)]



Reacción 1: Proceso sulfidogénico producido por las bacterias (arriba) y precipitación de los metales (abajo).

Costos

Al pertenecer a uno de los métodos de biorremediación, los costos que se manejan son relativamente bajos debido a que el equipo no es difícil de conseguir ni de utilizar. Además, se requiere de poca infraestructura y el monitoreo no llega a ser extensivo.



Los costos se encuentran en función del área de estudio, la profundidad de la contaminación y la litología del suelo; esta última afecta el número y diseño de pozos a utilizar y los puntos de monitoreo.

Tabla 6: Costos estimados de la aplicación del bioventeo en función del tamaño del sitio y la complejidad de realizarlo [Traducido al español]. Fuente: FRTR, (s.f.)

Tecnología de remediación	Bioventeo			
Parámetros piloto	Escenario A	Escenario B	Escenario C	Escenario D
	Área pequeña		Área grande	
	Fácil	Difícil	Fácil	Difícil
Costo por pie cúbico (dlls)	\$36	\$27	\$2	\$3
Costo por metro cúbico (dlls)	\$928	\$970	\$79	\$109
Costo por yarda cúbica (dlls)	\$709	\$742	\$60	\$84

Duración

Este método puede realizarse en un periodo de medio a largo plazo, lo cual involucra aproximadamente un tiempo entre 6 meses a 5 años y esto depende del tipo de contaminación presente, su concentración, distribución y las tasas de degradación.

Casos de estudio

Bioventeo y bioestimulación para tratar el drenaje ácido de mina

Ifeanyi Micheal Anekwe, Universidad del Witwatersrand, Johannesburgo y Yusuf Makarfi Isa, Universidad Tecnológica de Durban, Sudáfrica.

Introducción

Los sulfatos se encuentran de manera natural en el suelo y en el agua, pero las actividades industriales a gran escala influyen directamente en el aumento de su concentración; tal es el caso de los desechos producidos por la minería y la metalurgia, los cuales representan la mayor fuente de contaminación de suelo y agua por la presencia de sulfatos y contenido metálico disuelto.

La incapacidad de administrar el cierre de una mina contribuye a la generación de drenaje ácido de mina (DAM) el cual es producido por la acidificación del agua que se filtra a través de un depósito de residuos, un almacenamiento de mineral u obras mineras, debido a la oxidación de minerales de sulfuro, principalmente la pirita. Esta disminución en el pH disuelve los metales pesados del entorno como el plomo (Pb), aluminio (Al), hierro (Fe), manganeso (Mn), entre otros, provocando que sean arrastrados y transportados fuera del lugar de origen.



Debido a la controversia sobre el cuidado del ambiente, la biorremediación se ha visto como una técnica de remediación adecuada para tratar los sitios contaminados, por su habilidad de ofrecer un seguro, eficaz, fiable, económico y amigable resultado sobre el tratamiento de residuos. Estos tratamientos biológicos pueden aplicarse a través del uso de materia orgánica (bioestimulación) e inyección de aire (bioventeo) en presencia de los microorganismos nativos, los cuales tienen la capacidad de degradar los contaminantes.

Se ha logrado una remoción efectiva del sulfato del DAM a través del uso de efluentes de agua residual, lodos y otros sustratos orgánicos, además de una reducción en la cantidad de metales al precipitar como sulfuros, hidróxidos o carbonatos, y mediante la biosorción en los sustratos orgánicos.

La aplicación de la biorremediación para el tratamiento de suelos contaminados con DAM está influenciada por numerosos factores como la concentración y toxicidad de los compuestos, el pH, la disponibilidad de nutrientes, el tipo de suelo, la matriz y la biodisponibilidad de los microorganismos a degradar los contaminantes.

El objetivo de este artículo es determinar el rendimiento de la estimulación a través del uso de aguas residuales e inyección de aire para la remoción de sulfatos provenientes de suelos contaminados con DAM.

Materiales

El origen del suelo a trabajar procede de Durban, ciudad ubicada en KwaZulu-Natal, la cual es una de las nueve provincias de la República de Sudáfrica.

Las muestras obtenidas fueron secadas para realizar el análisis granulométrico por medio de una serie de tamices con aberturas entre 2 y 0.002 mm. Los tamaños obtenidos contienen una cantidad de 79.32% arena (2 - 0.02 mm), 14.71% de limo (0.02 - 0.002 mm) y 5.97% de arcilla (<0.002 mm).

Las muestras de agua residual utilizadas provinieron de una cervecería (Brewery wastewater, BWW) y del municipio de Isipingo (Municipal wastewater, MWW), las cuales presentaron una Demanda Química de Oxígeno (COD) de 750 y 704 mg/l respectivamente. Además, el pH obtenido fue de 8.2, 7.9 y 7.3 para el BWW, MWW y las muestras de suelo, respectivamente.



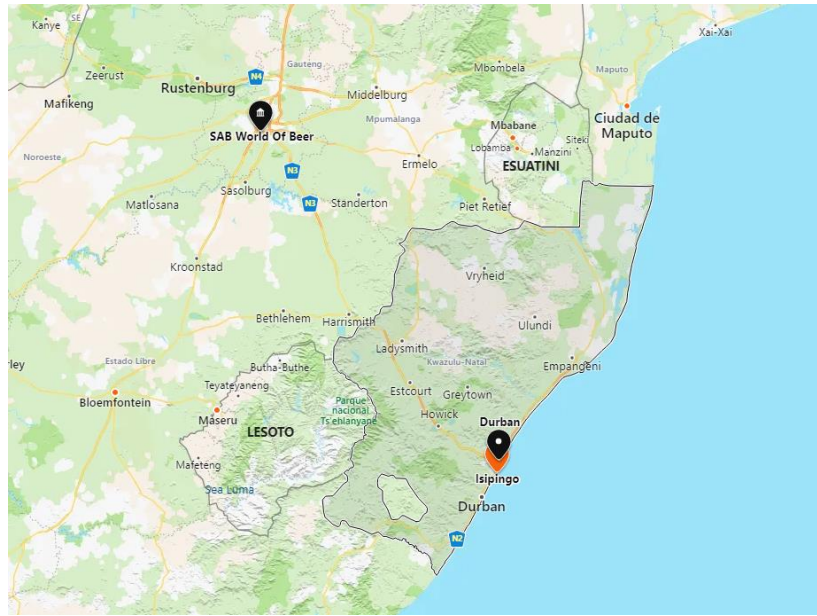


Figura 3: Ubicación de la ciudad de Durban dentro de Kwazulu Natal, de la industria cervecera y el municipio de Isipingo.
Fuente: Google Maps, 2022.

Metodología

La composición del drenaje ácido con el cual se trabajó fue creada a partir de la información proveniente de la mina de Witwatersrand, la cual contiene yacimientos de oro.

Tabla 7: Valores procedentes de la cantidad de sulfatos encontrados en el DAM de la mina de Witwatersrand.
Fuente: Ifeanyi A., Yusuf I, 2021.

Compuesto	Concentración (mg/kg)
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	25.70
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10.70
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	200.01
$MnSO_4 \cdot H_2O$	20.00
$Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$	50.50
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	9.50

Para prepararla, se disolvieron los sulfatos en agua destilada y se ajustó a un pH de 2.7 con la adición de ácido sulfúrico; la mezcla se colocó en una centrifugadora a 200 rpm durante 1 hora. Posteriormente, el DAM se mezcló con cada distribución de tamaño a 180 rpm. La muestra contaminada se secó y se mantuvo imperturbable por 48 horas antes de la exposición al tratamiento de biorremediación.

Diseño experimental para los estudios de bioestimulación (BST) y bioventeo (BVT)

Para analizar la respuesta ante diversos tratamientos, se realizaron 10 experimentos con 1 kg de suelo contaminado en cada uno de los biorreactores. La bioestimulación se llevó a cabo en 5 celdas (BST-1 a BST-5) en donde fue modificada la



relación/cantidad de agua residual utilizada. Este procedimiento se aplicó a las celdas de bioventeo BVT-2, 3 y 4, además de suministrarles aire atmosférico. El biorreactor BVT-1 solo fue ventilado y la celda BAT fungió como valor de referencia para evaluar la capacidad de atenuación natural propia del suelo, por lo que no le fue suministrada ni aire ni algún tipo de agua residual. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) por 28 días y se tomaron muestras cada semana de todos los biorreactores para realizar un análisis de la cantidad de sulfatos.

El bioventeo suele ser un método económico cuando el flujo de aire se inyecta en caudales pequeños durante cierto lapso. A su vez, este ciclo debe implementarse entre periodos de tiempo separados entre sí.

La cantidad de aire suministrado en el experimento se aplicaba durante 30 minutos cada 48 horas a una tasa de 3 L/min. Respecto a la relación de agua, en la Tabla 8 se muestra la relación de líquidos utilizada en cada biorreactor.

Tabla 8: Cantidad de agua residual utilizada en cada biorreactor. Fuente: Ifeanyi A., Yusuf I, 2021.

Reactores	BWW (mg/kg)	MWW (mg/kg)	Air (O ₂)	Loading ratio (BWW:MWW)
BST-1	100	0	-	4:0
BST-2	75	25	-	3:1
BST-3	50	50	-	2:2
BST-4	25	75	-	1:3
BST-5	0	100	-	0:4
BAT	0	0	-	0:0
BVT-1	0	0	√	0:0
BVT-2	100	0	√	4:0
BVT-3	0	100	√	0:4
BVT-4	50	50	√	2:2

BST: 'biostimulation, BVT: bioventing, BAT: bioattenuation, BWW: brewery wastewater, MWW: municipal wastewater.

Análisis y preparación del suelo

Las muestras fueron secadas en horno a bajas temperaturas (35°C), después se homogeneizaron y pasaron por un proceso de trituración con el fin de obtener una textura fina capaz de pasar la malla de $63 \mu\text{m}$.

Para el análisis de sulfatos, se agregaron 150 ml de agua des-ionizada por cada 15 gramos de muestra homogeneizada y se mezclaron a 300 rpm por media hora seguido de un proceso de filtración. El producto filtrado se mezcló con reactivos y los iones sulfatos fueron precipitados con BaCl_2 en un medio ácido.

A través de un analizador fotométrico automatizado Gallery Plus se realizaron las mediciones colorimétricas. Aunado a esto, el producto sólido fue analizado con microscopio electrónico de barrido y por fluorescencia de rayos X. La demanda química de oxígeno se determinó con espectrofotometría. El pH del suelo fue medido al mezclar 20 g de suelo homogeneizado con 20 ml de agua destilada (en relación 1:1 peso/volumen) en un vaso de 50 ml, la suspensión se agita por 60 minutos y se realiza la medición.

Resultados



Bioestimulación

La celda BST4 reportó la mayor eficiencia de remoción de sulfato con 53.4% (421 mg/kg), seguido por BST3, BST2, BST1 y BST5 con 50.8%, 47.9%, 47.1% y 33.5% (401, 378, 372, 265 mg/kg) de una concentración inicial de 789 mg/kg.

En la figura 4 se presenta la eficiencia de la remoción del sulfato con el paso del tiempo, además se mostrar los cambios en la concentración ocurridos a través del periodo del experimento.

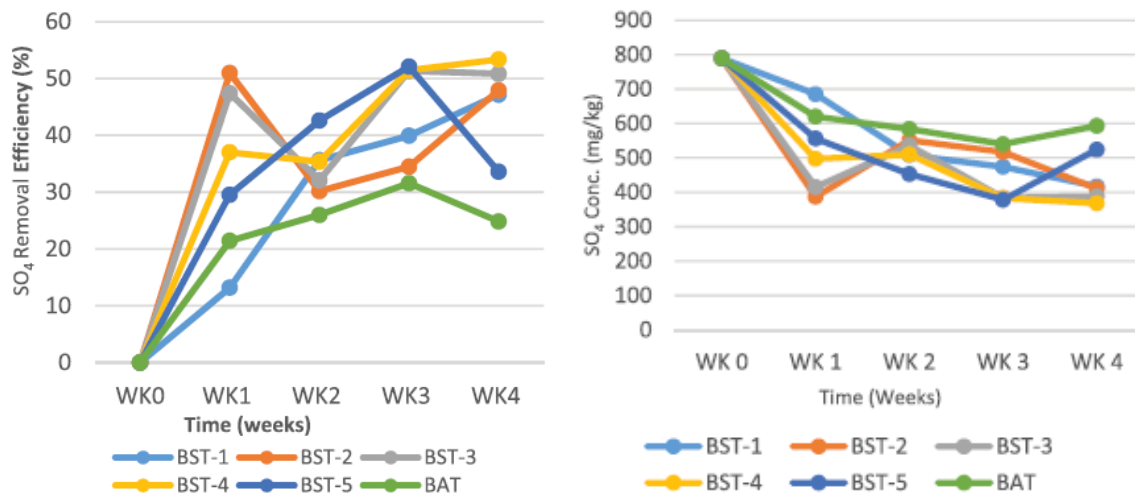


Figura 4: Variación de la eficiencia (gráfico izquierdo) y de la concentración (gráfico derecho) de los biorreactores sometidos a bioestimulación en función del tiempo. Fuente: Ifeanyi A., Yusuf I., 2021.

Las celdas BST1 y BST4 mostraron una tendencia similar, ya que hubo un incremento semanal en la eficiencia de sulfato removido desde la semana 1 hasta la semana 4; desde 13.2% hasta 47.1% (13.3 mg/d removidos en promedio) y desde 37.0% hasta 53.4% (16.1 mg/d removidos en promedio) respectivamente.

Los reactores BST2 y BST3 presentaron un declive en la eficiencia entre las semanas 1 y 2 (50.9% - 30.2% y 47.4% - 32.1% respectivamente).

Los tratamientos con solo BWW (BST-1) y combinados con MWW (BST-2,3,4) mostraron una reducción significativa en sulfato a comparación del tratamiento con solo MWW (BST-5). Sin embargo, analizando el comportamiento de esta muestra se observa que en el último tramo hubo un aumento en la concentración de sulfatos, pero al inicio presentaba una tendencia estable por lo que es conveniente realizar más experimentos con este tipo de agua para analizar este comportamiento. De aquí se observa que el uso de agua residual proveniente de la cervecera es más efectivo que el uso de agua residual municipal (figura 4).

Bioventeo



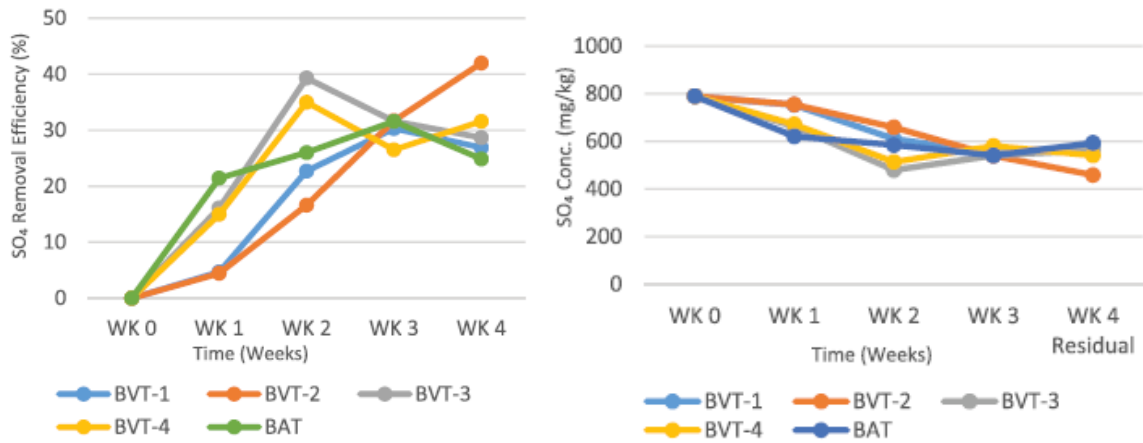


Figura 5: Evolución de la eficiencia (gráfica izquierda) y de la concentración (gráfica derecha) de los sulfatos en función del tiempo. Fuente: Ifeanyi A., Yusuf I, 2021.

Como se puede observar, hay un aumento en la reducción de sulfato desde la semana 1 hasta la 2 con un declive en la semana 3 para los tratamientos BVT-1, 3 y 4, a excepción de la celda BVT-2, que mostró un incremento progresivo además de presentar la tasa más alta de eficiencia en remoción de sulfato.

Los tratamientos alimentados solo con BWW (BVT-2) y en combinación con MWW (BVT-4) mostraron una mayor remoción que el alimentado solo con MWW (BVT-3).

De acuerdo con estos datos, la eficiencia de remoción colocada de mayor a menor muestra la siguiente tendencia: BVT2 > BVT4 > BVT3 > BVT1 > BAT.

En todos los bioreactores se formó una capa en la superficie compuesta por Fe, Al, S y O con microelementos en menor proporción.

Discusión

- i. La bioestimulación y el bioventeo registran una reducción en la concentración de sulfatos, sin embargo, la BST fue mayor al BVT debido al entorno anaerobio (bajo en oxígeno) que promueve el proceso sulfidogénico.
- ii. El oxígeno disminuye la actividad de las bacterias reductoras de sulfato, que se refleja en la baja remoción de sulfato al inyectar aire.
- iii. El agua residual cervecera muestra una remoción mayor que el agua residual municipal atribuida al incremento en la actividad metabólica ya que la primera contiene cantidades apreciables en la Demanda Química de Oxígeno (COD) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno (BOD) en comparación a la segunda.

De acuerdo con las Figuras 4 y 5 la bioestimulación presenta mayores valores de remoción de contaminantes. A pesar de esto, el bioventeo muestra una tendencia similar, aunque a una tasa menor. Con un mayor tiempo de acción, la concentración y la remoción alcanzan valores similares por lo que aplicar solo este método sin agregar agua residual podría resultar más económico.

Conclusiones



El estudio demostró que el agua residual cervecera y municipal pueden remover efectivamente los sulfatos del drenaje ácido de mina mediante la formación de una capa negra en todos los biorreactores, compuesta por Fe, Al, S, O y otros metales en menor cantidad a través de la aplicación del bioventeo y la bioestimulación. Sin embargo, se observa una mayor remoción en la bioestimulación lo cual está fuertemente influenciado por la baja cantidad de oxígeno presente que promueve los procesos sulfidogénicos (lo cual resulta irónico considerando que en esta sección el estudio se encontraba más motivado a descubrir las ventajas del bioventeo) debido a que la eficiencia obtenida por la bioestimulación (36%-53%) resultó mayor que la mostrada por el bioventeo (27%-42%). Sin embargo, no se descarta que ambos métodos resultan convenientes.

Además, debido a que no existe mucha bibliografía sobre este tema, es conveniente realizar más experimentos que permitan identificar con mayor claridad los mecanismos de remoción que existieron durante las pruebas.

Bioventeo, biosparging y fitoextracción en un sitio de construcción contaminado con metales pesados y combustible

Ebrahim Eslami y Seyedeh Hanie Seyed Joodat, Universidad de Houston, Texas.

22

Introducción

Las actividades industriales no solo generan una gran cantidad de bienes materiales a la población humana, también representan las principales fuentes de contaminación del entorno natural. Sobre todo, la contaminación del suelo es considerada uno de los problemas más importantes en la actualidad, originada principalmente por la industria de la construcción y producción de concreto.

Entre las fuentes de emisión más comunes se incluyen la actividad de los equipos pesados, los residuos producidos mediante los procesos de manipulación y manufactura y la eliminación de los residuos de construcción. De estas operaciones, los contaminantes liberados hacia el suelo son los compuestos orgánicos semivolátiles (COSV) como hidrocarburos de petróleo (aceites y combustibles), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), cementos de hidratación incompleta, componentes de cemento y metales pesados como Co, Cr, Hg, Ni y Pb. La alta concentración de estos contaminantes causa una grave afectación a la salud humana y al medio ambiente.

Las técnicas de biorremediación han mostrado óptimos resultados en la disminución de la concentración de diversos hidrocarburos. El bioventeo y el *biosparging* son dos técnicas efectivas en la degradación de estos contaminantes, los cuales pueden ser aplicados en áreas grandes, con la desventaja que suelen ser exitosos para capas de suelo profundas.



El artículo citado tiene el objetivo de exponer la eficiencia de implementar estas tres técnicas de biorremediación en un sitio cercano a Teherán donde se producen elementos de concreto prefabricado. Además, se analizan los efectos de los polvos de cemento originarios de esta misma industria en el sitio contaminado previamente con hidrocarburos y metales pesados debido al desarrollo de otra actividad industrial.

Área de estudio

El sitio de construcción se encuentra en Garm Darreh, cerca de Karaj y 18 km al oeste de Teherán.

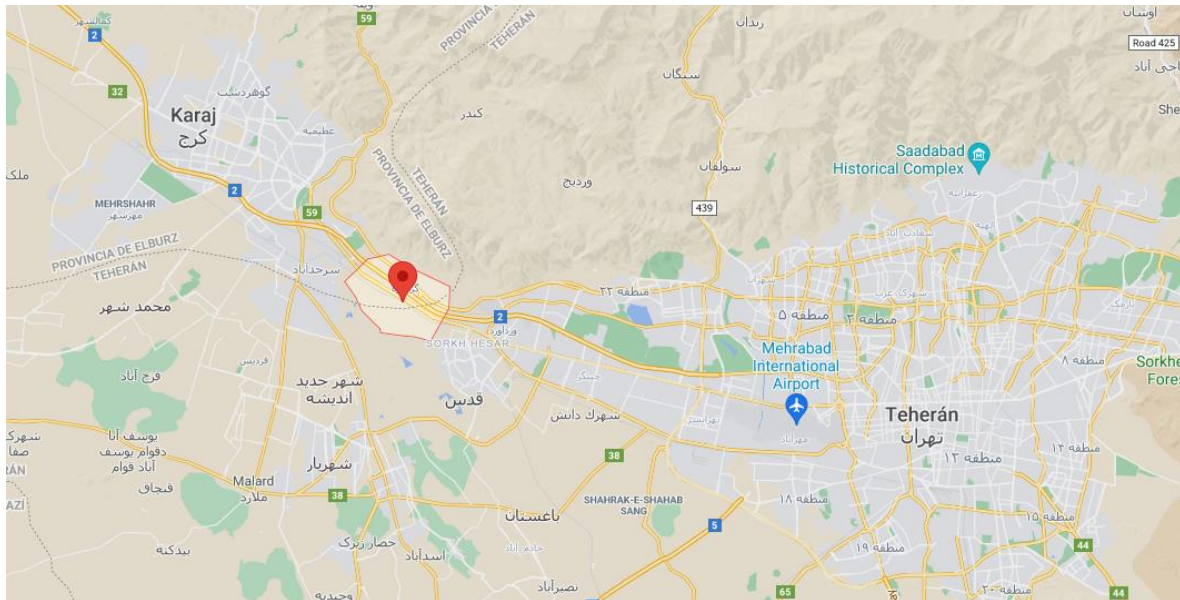


Figura 6: Ubicación local (arriba) y regional (abajo) de Garm Darreh, lugar donde se encuentra el sitio de estudio. Fuente: Google Maps, 2022.

El área de estudio posee una superficie aproximada de 6,000 m², dentro de la cual se encuentra un área contaminada de 2,300 m². Alrededor de este lugar hay dos zonas establecidas, una industrial con dos refinerías, plantas de construcción, fábricas de manufactura, etc. y una agrícola con granjas e invernaderos. El tipo de suelo que predomina en ambos sitios es arena limosa (silty sand [SM]).

Planta de concreto

Diseñada para operar por tres años seguidos, es la zona más contaminada con componentes relacionados el petróleo tales como diesel y aceite de motor, además de productos de cemento. El análisis estructural muestra una composición del 81.8% de arena, 11.1% de limos y 7.1% de arcilla.

Fábrica de pintura

Una planta destinada a realizar procesos de pintura inoxidable, la cual operaba en esa zona por un año hasta que fue movida de lugar. Se encuentra contaminada con metales pesados como Pb, Cr y Co, incluyendo además polvos de cemento. El tamaño de partículas del suelo abarca un 75.5% de arena, 13.6% de limo y 10.9% de arcilla.

Nivel freático promedio se localiza a 67.9 m, con una humedad promedio del suelo de 32%, pH igual a 7.9, temperatura del suelo a 3 m de profundidad entre 22 y 41°C, una porosidad del 14% y la saturación mínima de oxígeno es de 0.34%.

Consideraciones por tomar en cuenta para la selección de la técnica de biorremediación

- i. Se requirió del uso de técnicas apropiadas para aplicaciones a gran escala.
- ii. El costo de la remediación debería haber sido bajo para ser financieramente factible.
- iii. El proceso de remediación debería ser continuo debido a que las actividades que causan la contaminación del suelo se realizaron de forma constante.
- iv. El área contaminada no debió ser excavada ya que el movimiento de suelo podría interrumpir las actividades del lugar.
- v. Las capas profundas y someras del suelo fueron contaminadas, lo que requiere una apropiada combinación de técnicas para que el suelo quede completamente recuperado.
- vi. La estructura arenosa del suelo absorbe una cantidad enorme de agua, lo cual explica el relativamente bajo contenido de humedad. Esto resulta en un gradiente de absorción masivo y una condición de suelo semi-saturado que puede reducir la eficiencia del bioventeo y el *biosparging*.

Bioventeo y Biosparging

El bioventeo y biosparging fueron empleados para tratar las capas profundas del suelo, las cuales poseen contaminantes relacionados con el petróleo, principalmente etilbenceno y pireno. El primero consiste en la inyección de aire a un caudal bajo y



constante en la zona no saturada para promover la volatilización de los contaminantes, mientras que el biosparging involucra la inyección de un gas a alta presión (ya sea oxígeno o aire), en ocasiones con nutrientes, dentro de la zona saturada para promover la degradación aerobia.

Las capas superficiales se trataron con la técnica de Fitoextracción mediante el uso de *Brassica juncea* (mostaza china, de la india o castaña) para remover los metales pesados como Pb, Cr y Co.

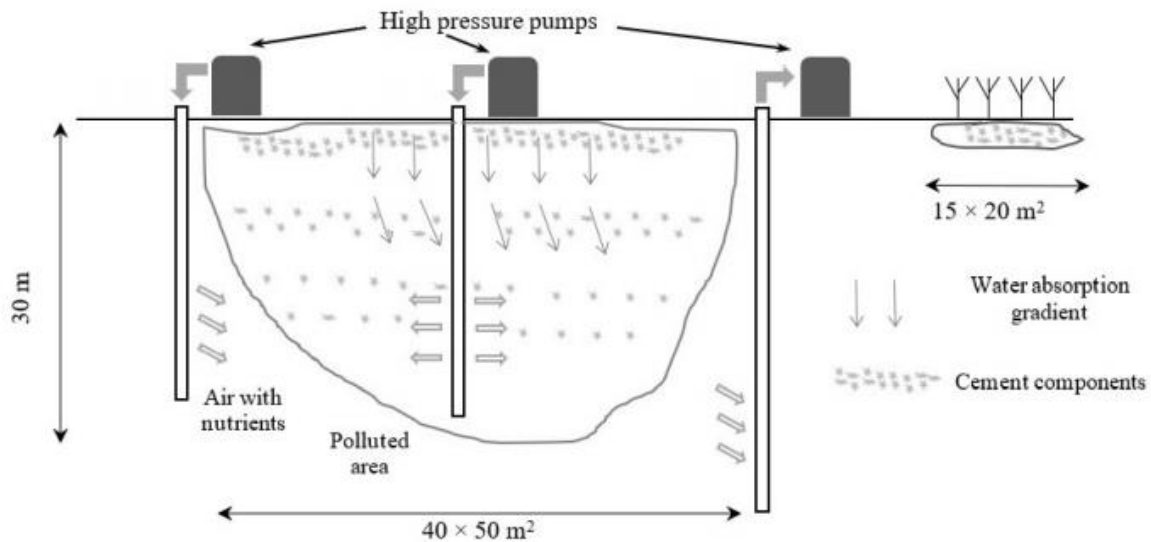


Figura 7: Construcción esquemática del sitio. Configuración del bioventeo y biosparging (izquierda) y de la fitoextracción (derecha). Fuente: Eslami E., Joodat A., 2018

De acuerdo con la parte izquierda Figura 7, la inyección de oxígeno en ambos tratamientos facilita y apoya la biodegradación aerobia.

El gradiente de absorción del agua en el suelo es causado por la planta de concreto que cubre más de 2,000 m² en el sitio, la cual genera un promedio de 150 litros de agua residual por hora, los cuales están en contacto con el suelo. Este volumen de agua genera una zona semi-saturada de contaminación con una profundidad de hasta 30 metros.

Esta condición disminuye la eficiencia de las técnicas de biorremediación, por lo que el bioventeo y el biosparging se implementaron de forma simultánea para garantizar una remoción efectiva del etilbenceno y pireno a pesar de las condiciones desfavorables.

La configuración diseñada para el bioventeo consistió en seis bombas de alta presión instaladas alrededor del área contaminada. Tres bombas fueron usadas para inyectar aire rico en nutrientes al suelo, mientras las otras tres fueron instaladas para sacar el aire del volumen del suelo. El arreglo aplicado al biosparging residió en dos bombas de alta presión que se instalaron dentro del área contaminada para inyectar aire rico en nutrientes al suelo semi-saturado.

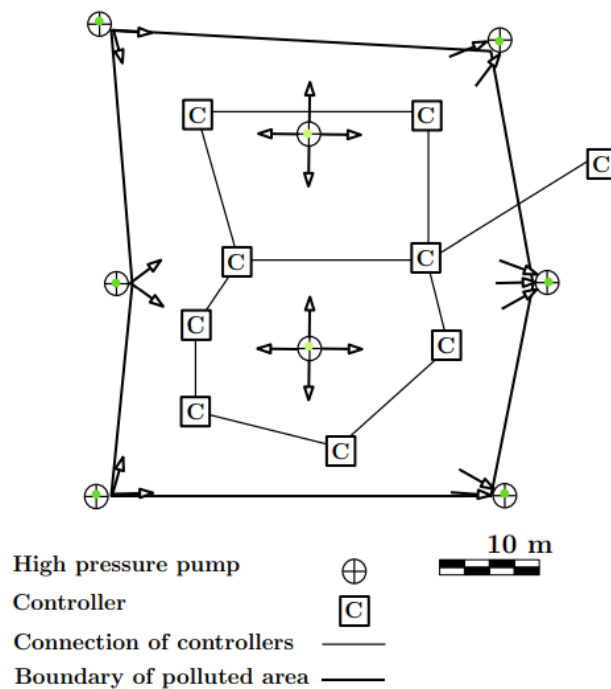


Figura 8: Arreglo de las bombas implementadas para la biorremediación en el sitio de construcción. Fuente: Eslami E., Joodat A, 2018.

El espacio entre las bombas es de 25 metros y aquellas usadas para el bioventeo fueron alineadas con la dirección del gradiente de absorción de agua para cubrir con nutrientes un gran margen del suelo.

Fitorremediación

Para un área aproximada de 300 m², la profundidad promedio del suelo contaminado fue de 40 cm. Esta pequeña distancia se puede atribuir a que el proceso de realización de pintura se llevó a cabo temporalmente en ese sitio para ser posteriormente movido a una planta; además la presencia de componentes del cemento causó la estabilización de la superficie del suelo lo que evitó una mayor propagación de metales pesados.

Muestreo

El monitoreo del sitio se llevó a cabo en las profundidades de mayor contaminación, las cuales fueron de 7 metros para bioventeo/biosparging y 35 centímetros para fitoextracción.

Un aspecto muy importante es que el suelo tiene la capacidad de regenerarse por sí mismo (atenuación natural) y en el estudio se tomaron muestras de suelo contaminado en cubos de 110 x 110 x 75 cm al inicio del proceso para examinar la tasa de avance de esta otra técnica.

Resultados



Los siguientes análisis muestran la actividad de los sistemas combinados de bioventeo-biosparging al ser aplicados principalmente en los compuestos de mayor presencia, como lo son el etilbenceno (BTEX) y el pireno (HAP).

BTEX (Etilbenceno)

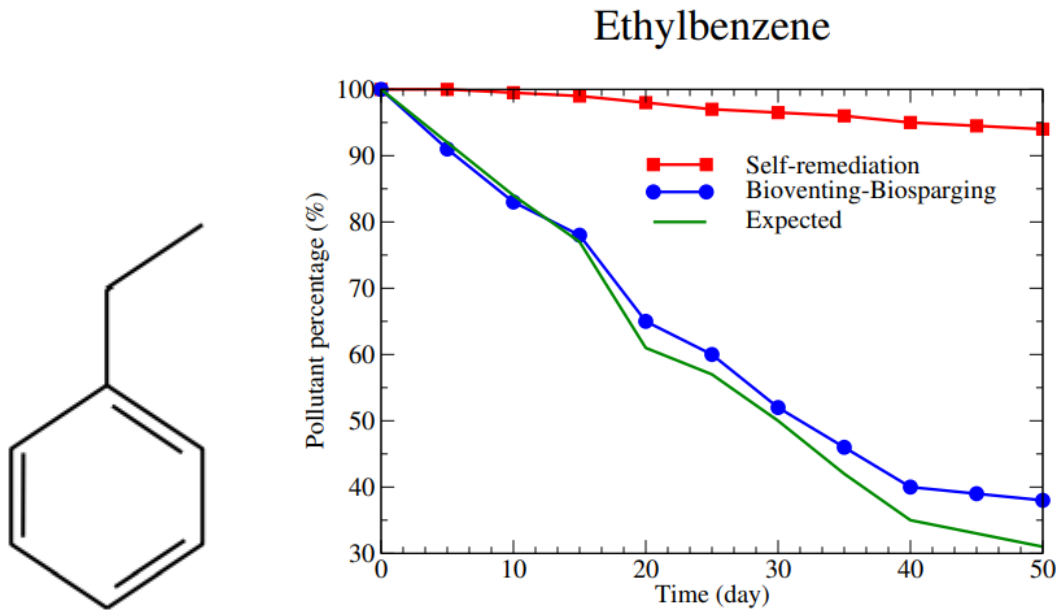


Figura 9: Izquierda: Fórmula estructural del etilbenceno. Derecha: Porcentaje restante de etilbenceno después de la degradación al utilizar las dos técnicas en conjunto por 50 días. Fuente: Eslami E., Joodat A, 2018.

La tasa de degradación alcanzó su máximo nivel entre los días 15 y 40. Antes del día 15 se puede atribuir a que el suelo estaba siendo preparado por la inyección de aire rico en nutrientes. Después del día 40, la tasa decrece por dos razones: 1) la profundidad de la concentración máxima ha cambiado debido al proceso de remediación y 2) el nivel de la concentración decrece con el tiempo, lo que reduce la tasa de degradación. La concentración a los 7 metros disminuyó alrededor del 60% para el día 40.

Para mantener una tasa adecuada de degradación, es necesario modificar los parámetros del proceso de remediación como la presión del aire y la concentración de los nutrientes insertados.

HAP (Pireno)



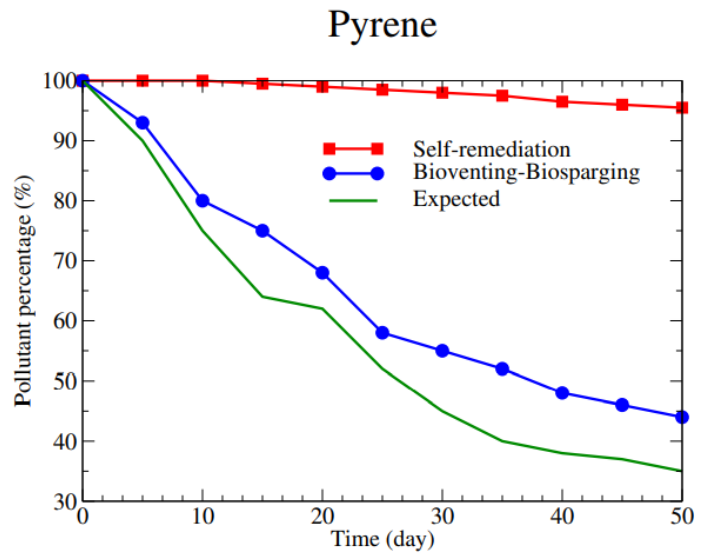
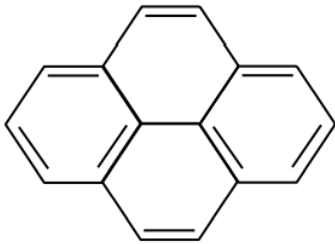


Figura 10: Izquierda: Fórmula estructural del pireno. Derecha: Porcentaje restante de pireno después de la degradación al utilizar las dos técnicas en conjunto por 50 días. Fuente: Eslami E., Joodat A, 2018.

La técnica combinada degradó el contaminante previo al día 25 a una tasa mayor comparada con los días posteriores. Al igual que el etilbenceno, la tasa de degradación disminuyó conforme el tiempo, por lo que la técnica igual debe ser modificada para obtener resultados más confiables.

La tasa de degradación del etilbenceno fue mayor que la del pireno, lo cual se atribuye a la estructura molecular; el primero contiene un número menor de anillos que el segundo causando que el proceso de degradación sea más demandante.

Otro ejemplo está expresado por la capacidad de atenuación que tiene el suelo, ya que el etilbenceno muestra del mismo modo una tasa mayor a comparación de la del pireno.

Plomo

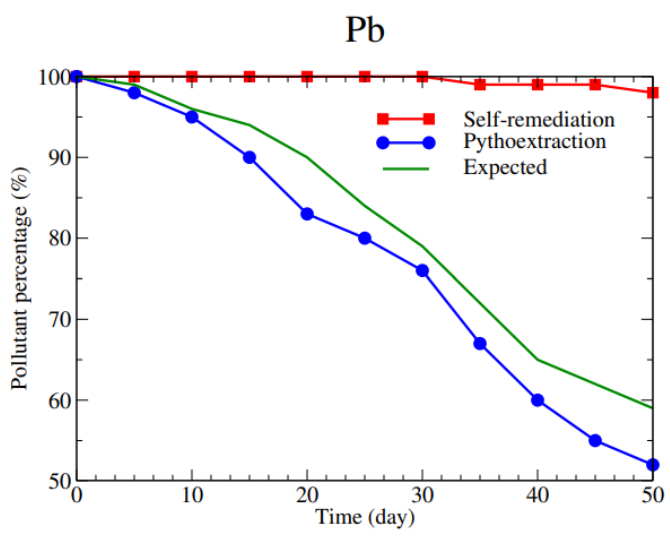
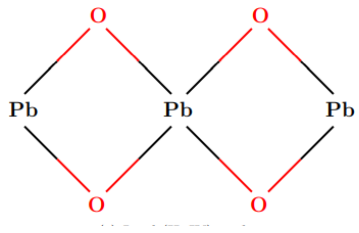


Figura 11: Izquierda: Fórmula estructural del plomo. Derecha: Porcentaje restante de plomo después de la degradación al utilizar la fitoextracción después de 50 días. Fuente: Eslami E., Joodat A, 2018.

La fitoextracción mostró que la mostaza de la India puede degradar el metal pesado alrededor del 50% después de 50 días al transformar el metal en biomasa. Aunado a esto, el suelo no posee la capacidad de atenuar la contaminación causada por Pb.

Efectos de los componentes del cemento en la biorremediación

La contaminación por cemento puede existir en 3 formas:

- i. Polvos de cemento que se depositan eventualmente como sedimentos, que no son capaces de completar el proceso de hidratación debido a la absorción de humedad del aire.
- ii. Partículas de cemento que fueron insertadas en las capas poco profundas del suelo y eventualmente se hidrataron absorbiendo la humedad del suelo.
- iii. Cemento hidratado de los desperdicios de la producción de concreto.

La acumulación de componentes del cemento puede dañar el desarrollo de la atenuación natural en las capas superficiales del suelo resultando en peligrosos niveles de contaminación.

Respecto a las capas profundas, estos contaminantes provocan la formación de una densa estructura relleno los poros del suelo, causando la disminución de la degradación del suelo al no haber espacios donde se distribuye el oxígeno y los nutrientes.

Los componentes afectan la permeabilidad del suelo, especialmente en las zonas más profundas, resultando en una baja eficiencia de los procesos biológicos. Estos efectos se muestran en las gráficas del etilbenceno y el pireno, donde se esperaba una degradación mayor a la obtenida con los resultados. Así mismo afecta a la atenuación natural, ya que ambos contaminantes sólo se degradaron el 5% después de 50 días de operación.

A pesar de todo esto, los componentes del cemento son benéficos para las capas superficiales del suelo, trayendo ventajas para los siguientes procesos biológicos:

Incremento en la temperatura media del suelo. El calor producido por los procesos de hidratación incrementa la absorción de oxígeno en la rizosfera.

Estabilización de las zonas superficiales. Detiene la infiltración de metales pesados, incrementando la concentración de estos y ya que la tasa de degradación de los contaminantes es proporcional a la concentración, se obtiene una gran tasa de degradación en el suelo poco profundo.

Los nutrientes de los fertilizantes o sulfatos y nitratos provenientes de lluvias ácidas son mejor propagados en el suelo estabilizado.

Bajo estas acciones, se demuestra el por qué la remoción de Pb fue mayor a la esperada.



Conclusiones

En el caso citado, la biorremediación en capas de suelo superficiales y profundas fue presentada para remediar un sitio de construcción en Irán. Se utilizó la combinación de las técnicas de bioventeo y biosparging para remediar etilbenceno y pireno en las zonas más profundas, mientras la fitorremediación fue implementada en los suelos más someros, sobre todo para remover Pb.

La presencia de los polvos de cemento se vio reflejada en una baja tasa de degradación debido a la disminución en la permeabilidad del suelo, relacionado a que se genera una baja porosidad y al aumento en la densidad de este, evitando que el aire y el agua pudieran atravesar fácilmente el medio. Sin embargo, esta estabilización fue benéfica para que la fitoextracción pudiera remover los metales pesados que se alojaron cerca de la superficie.



Oxidación química

La oxidación química In Situ es una tecnología de remediación que involucra la inyección y distribución de oxidantes químicos en el subsuelo para transformar contaminantes presentes en el agua subterránea y suelo a productos inocuos. Este método puede considerarse para la remoción masiva de contaminantes como algunos hidrocarburos, solventes clorados, dioxano y compuestos energéticos que son susceptibles a la oxidación.

Oxidantes

Hay una gran cantidad de agentes químicos disponibles en el mercado incluyendo peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, permanganato de potasio, percarbonato de sodio y persulfato de sodio, los cuales se aplican generalmente en estado líquido. Los compuestos sólidos pueden fácilmente disolverse para mezclarse en la matriz de suelo y de este modo suministrar la concentración requerida para el tratamiento. Los tres oxidantes más comunes son:

Permanganato

El permanganato ha sido usado por más de 50 años para tratar contaminantes en el agua potable y las aguas residuales. Recientemente, se ha ocupado para tratar contaminantes del suelo y el agua subterránea. Cuando reacciona con los contaminantes orgánicos, estos se oxidan a dióxido de carbono y el permanganato es reducido a dióxido de manganeso y a dióxido de potasio o sodio.

La reacción del permanganato se describe como una ecuación de segundo orden. La velocidad de reacción depende de la concentración del permanganato y el contaminante, así como la concentración de otras especies; incrementando la concentración de permanganato, se incrementa la velocidad de reacción. A pesar de esto, ocupar grandes dosis de permanganato influye en una formación excesiva de dióxido de manganeso o sodio, lo que puede obstruir los poros o los puntos de inyección. Debido a que este compuesto reacciona lentamente en el acuífero, puede viajar más lejos desde el punto de inyección antes de que reaccione por completo a comparación de otros oxidantes.

Los reactivos usados en esta parte son el permanganato de potasio (KMnO_4) y el permanganato de sodio (NaMnO_4). El primero es sólido, más barato y su solubilidad en el agua es muy limitada; es fácilmente transportado para ser mezclado con agua potable o el agua subterránea hasta llegar a la concentración deseada, sin embargo, los polvos representan un peligro para la salud por lo que se requiere un determinado control de la mezcla en el sitio, además que se requiere equipo de seguridad especial para su distribución.



El segundo compuesto tiene una mayor solubilidad en agua y se transporta en estado líquido hasta ser diluido a la concentración adecuada; es más reactivo en presencia de ciertos reductores y debe manejarse con cuidado.

Persulfato

Se encuentra en forma de persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Tiene una solubilidad igual al permanganato de sodio y es muy reactivo al producir productos inocuos.

Para activarlo se necesitan condiciones adecuadas: es común emplear temperaturas entre 35 y 40°C, crea condiciones alcalinas mayores a un pH de 10 y ya sea con hierro ferroso o con peróxido de hidrógeno, se crean los radicales libres de sulfato, que facilitan la destrucción del contaminante.

Es muy usado en la remediación de agua subterránea para oxidar contaminantes como BTEX. Además, los sulfatos producidos pueden promover la biodegradación de componentes del petróleo bajo condiciones anaerobias.

Peróxido de hidrógeno

Desde 1800 es bien sabido que, en presencia del hierro, este compuesto crea un oxidante muy fuerte conocido como reactivo Fenton o peróxido de hidrógeno catalizado (CHP, por sus siglas en inglés). A pesar de esto, el peróxido de hidrógeno por sí solo es un oxidante fuerte capaz de oxidar compuestos orgánicos.

32

El pH óptimo para la generación de radicales libres hidroxilos y para una estabilidad en el peróxido, se encuentra en un rango de 3.5 a 5. Estas condiciones se pueden lograr al suministrar ácido sulfúrico o hidroclicórico; otras alternativas pueden ser el citrato de sodio, ácido cítrico o el ácido etil diamino tetra acético (EDTA) para controlar la velocidad de descomposición, permitiendo que la reacción ocurra a pH neutro.

Al agregar el hierro como sulfato, cloruro o en forma mineral (ya sea la hematita o goethita), los iones metálicos fungen como catalizadores para formar radicales hidroxilos, los cuales tienen un potencial de oxidación dos veces mayor que el peróxido de hidrógeno. Este proceso consiste en una serie de complejas reacciones con diversas fases produciendo varios radicales libres, como son el radical hidroxilo (OH^\cdot), el radical perhidroxilo (HO_2^\cdot) y el anión superóxido (O_2^-), los cuales tienen potenciales de oxidación muy altos. Todos en conjunto oxidan los compuestos orgánicos en pequeños hidrocarburos que son fácilmente mineralizados.

El reactivo Fenton puede ser utilizado para oxidar contaminantes en suelo y agua subterránea, considerando la cantidad de Fe presente en estos medios ya que una alta concentración puede afectar directamente la permeabilidad del entorno.

Las concentraciones de peróxido aplicadas se encuentran en un rango de 0.5 a 12%. Si se aplican dosis bajas (0.5 a 1%) se puede tratar la contaminación en fase



disuelta, pero si la cantidad es mayor, pueden tratarse contaminantes absorbidos o en fase líquida no acuosa (NAPL). Sin embargo, tener concentraciones mayores al 10% representa un problema por la naturaleza exotérmica de la reacción, lo que alteraría la matriz del suelo y la movilización de los contaminantes.

Enfoques y consideraciones

Los métodos de aplicación incluyen técnicas directas de empuje a través de pozos de inyección/extracción horizontales o verticales. En ocasiones se opta por utilizar un sistema combinado que aplica la inyección del oxidante aguas arriba para ser extraído aguas abajo.

En zonas donde exista una permeabilidad baja, se aplica un fracturamiento hidráulico para agregar efectivamente el oxidante. El radio de influencia puede ser limitado, lo cual se solucionaría con la aplicación a presión del reactivo, cuidando que no se dañe la integridad del cuerpo sólido. Para evitar estos casos, es conveniente aplicar este método en materiales consolidados y donde la circulación de agua ocurra de manera natural para aprovechar los efectos de la gravedad.

Aunado a esto, la recirculación de agua subterránea puede ser usada para superar adversidades encontradas en la inyección directa. Este método está diseñado para extraer el agua del acuífero, mezclarla con los oxidantes y reinyectarla a su entorno. Es comúnmente realizado con pozos permanentes de inyección y extracción, aptos para usar en lugares donde la contaminación es amplia y profunda.

Los compuestos sólidos, como el permanganato, suelen ser usados en la zona vadosa al ser introducidos dentro de esta mediante equipos mezcladores. Si el medio tiene una baja permeabilidad, el entorno se mejora con técnicas de fracturamiento neumático. En conclusión, es importante comprender las características del subsuelo, ya que la distribución del oxidante se encuentra relacionado directamente con el tipo de suelo existente.

La dosis por suministrar va a depender directamente de la concentración de contaminantes y materia orgánica presente. Usualmente se aplican bajas concentraciones en los procesos de recirculación y las dosis más concentradas son agregadas a la inyección directa

Monitoreo e interpretación

Debido a las modificaciones que pueden resultar de los reactivos oxidantes, se miden diversos parámetros como el caudal, presión y temperatura en los pozos de inyección y extracción. Para la calidad del agua subterránea se consideran parámetros como el pH, la conductividad eléctrica, el potencial Redox, la elevación del nivel freático, la concentración de metales potencialmente movilizados, entre otros. En conjunto, se ocupan para evaluar la distribución del oxidante y determinar los cambios geoquímicos e hidrogeológicos.



Después de aplicar algún tratamiento de oxidación, es necesario realizar un monitoreo a largo plazo el cual consistirá en la medición de la concentración de compuestos orgánicos contaminantes en los pozos para determinar el tratamiento alcanzado o la necesidad de otra aplicación del método.

Uso

La Tabla 9 muestra los compuestos que pueden ser tratados por los oxidantes mencionados, así como el grado de tratamiento que alcanzarían de manera preliminar. El permanganato, el persulfato y el peróxido son adecuados para su aplicación en una amplia gama de condiciones, sin embargo, se deben considerar cuidadosamente otros aspectos como son la litología del suelo, la hidrología y la hidrogeología para seleccionar el oxidante más apropiado.

Tabla 9: Efectividad de los oxidantes sobre algunos contaminantes. [Traducida al español]. Fuente: EPA, 2020.

Aplicabilidad de los oxidantes para contaminantes específicos (E= excelente, B= bueno, P= pobre)			
Contaminante	Oxidante		
	Permanganato	Persulfato activado	Peróxido activado
Hidrocarburos del petróleo	B	E	E
Benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos	E	E	E
Fenoles	B	E	E
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	B	E	E
Metil terbutil éter	P	E	E
Alcohol ter-butílico	NA	E	E
Etenos clorados	E	E	E
Tetracloruro de carbono	P	B	P
Cloroformo	P	B	P
Cloruro de metileno	P	B	B
Etanos clorados	P	B	B
Clorobenceno	P	E	E
Bifenilos policlorados	P	P	P
Energéticos (RDX, HMX, TNT)	E	B	B
Pesticidas	B	B	P
1,4-dioxano	P	E	E

NA – No disponible



Consideraciones

- La limitación más importante se enfoca en lograr la adecuada distribución y contacto del agente oxidante con el contaminante, por lo que el diseño del sistema de inyección es crucial en este punto. Además, se debe tomar en cuenta la reactividad natural del oxidante.
- Si se ocupa algún agente activador (como el hierro en el caso de la reacción Fenton) es necesario llevar un buen monitoreo para indicar la distribución del oxidante y asegurar que este se activa de acuerdo con el diseño establecido. Debido a las distintas velocidades de reacción, es recomendable la aplicación secuencial del activador con el fin de minimizar el consumo no productivo de los agentes implementados.
- Los suelos heterogéneos pueden limitar la distribución y eficiencia de la oxidación de los contaminantes. Aunado a esto, es preferible tener una baja o nula cantidad de arcilla.

Además de estos aspectos, hay ciertas consideraciones por tomar en cuenta al utilizar cada uno de los oxidantes:

Permanganato

- No es efectivo con líquidos no acuosos tanto ligeros como densos.
- El polvo de permanganato es peligroso al entrar en contacto con los seres vivos.
- Se produce dióxido de manganeso como subproducto, el cual es un precipitado insoluble que puede reducir la permeabilidad del acuífero.
- Si el agua posee una condición ácida, los iones manganeso pueden persistir por largos periodos causando un aumento en su concentración, excediendo los niveles permitidos.
- Genera un color de agua púrpura que puede ser persistente si no se controla su distribución.
- Tiene una presencia duradera en el acuífero, por lo que procesos de advección y difusión contribuyen a su distribución.

Persulfato

- Altamente corrosivo.
- Por lo regular suele ocupar agentes activadores.
- Los carbonatos, bicarbonatos, cloruros y otros iones inorgánicos afectan la eficiencia del persulfato, ya que reaccionan con sus radicales libres.
- El Fe(II) oxidado a Fe(III) se precipita, reduciendo la capacidad del primero a través del tiempo y la distancia.
- Su solubilidad cae con la temperatura, por lo que al aplicarlo a temperatura ambiente se forma un precipitado.
- Puede persistir y reaccionar con los contaminantes por dos o tres meses después del término del tratamiento. Sin embargo, sus activadores no suelen durar mucho, por lo que no se generarían los radicales oxidantes.



- Puede ser la mejor opción para lugares con pequeñas cantidades de líquidos en fase no acuosa.

Peróxido

- Normalmente aplicado en una concentración del 8 al 15%.
- Su reacción es exotérmica, por lo que hay riesgo de fuego o explosión.
- Una gran cantidad de oxígeno se produce durante su descomposición, lo cual desplaza el agua subterránea.
- Tiene un tiempo de vida corto, que limita su habilidad para distribuirse.
- Puede requerir el uso de agentes adicionales.
- Los radicales hidroxilo tienen una esperanza de vida pequeña, limitada solo al contacto con el contaminante.
- Las grandes cantidades de carbonatos presentes en algunos acuíferos consumen el oxidante.
- Debido a la rápida reacción cinética y naturaleza exotérmica del peróxido en presencia del hierro, estos no deben ser mezclados en superficie.
- El reactivo Fenton promueve la desorción y solubilización del líquido en fase no acuosa, provocando que la oxidación ocurra. Además, reacciona más rápido con la fracción aromática más tóxica (benceno y naftaleno).

Duración

El tiempo de aplicación es relativamente rápido, logrado en un rango de días hasta semanas, lo cual representa uno de los métodos de remediación más atractivos especialmente donde existe la preocupación de interrumpir las actividades realizadas en el sitio. Posterior a esto, la persistencia del oxidante en el acuífero depende del reactivo utilizado, la concentración inyectada y la litología del sitio. En orden de permanencia, el que se quedaría por más tiempo es el permanganato, con tiempo mayor de un año; después le sigue el persulfato con una residencia de semanas a meses, y finalmente el peróxido con un tiempo máximo de hasta dos semanas.

Casos de estudio

Recuperación de hierro del drenaje ácido de mina como fuente Fenton para el tratamiento de aguas residuales

Maha A. Tony, Universidad de Virginia Occidental, E.U.A y Lian-Shin Lin, Universidad de Menoufia, Egipto.

Introducción

Naturalmente existen aguas residuales ácidas, las cuales se forman por la descomposición de sulfuros y el arrastre de metales pesados disueltos provenientes de la matriz rocosa. La pirita (Fe_2S_3), por la acción oxidante del agua y el aire, se convierte en una solución de ácido sulfúrico con iones de hierro disueltos; conforme



avanza esta agua residual, arrastra los metales pesados que encuentra en su camino como Mn, Al, Zn, Cu, Ni, Pb, As y Cd. Sin embargo, las actividades mineras contribuyen directamente a un aumento de este drenaje ácido causando un problema de contaminación medioambiental.

El agua residual municipal (MWW) es una mezcla orgánica compleja con materia suspendida y disuelta que causa una contaminación orgánica en los entornos acuáticos. En la actualidad, muchas técnicas han sido presentadas para la eliminación de esta materia y otros nutrientes, sin embargo, no son adecuadas debido a que es costosa la transferencia de estos contaminantes a otro medio.

Recientemente, los procesos de oxidación avanzada han llamado la atención por ser una tecnología eficiente enfocada en la recuperación, reciclaje y reuso de los desechos. El reactivo Fenton pertenece a esta categoría y usa iones de hierro en conjunto con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) dentro de un medio ácido para generar radicales $OH\cdot$. Este proceso se ha mostrado como una gran promesa debido a la capacidad de oxidar contaminantes orgánicos de un modo eficiente, económico y amigable con el ambiente. Se ocupa para degradar cloruros orgánicos, plaguicidas, compuestos aromáticos y la reducción de la demanda química de oxígeno (COD) en aguas municipales.

Para que el proceso funcione se debe tener cierta atención en la obtención de hierro ya que esta fuente controla la reacción Fenton. Para superar este aspecto, el drenaje ácido de mina (AMD) puede ser una fuente de Fe para estos procesos de oxidación avanzada.

El objetivo del artículo citado es demostrar que el DAM puede ser utilizado como fuente de hierro para funcionar como catalizador en la oxidación del reactivo Fenton. La viabilidad de este experimento consiste en tratar el agua residual municipal de la planta de tratamiento de Morgantown, al Oeste de Virginia, a través de la variación de la cantidad de AMD, de peróxido de hidrógeno y el pH.

Materiales

Las muestras de DAM se colectaron a lo largo de la corriente de la cuenca del oeste de Virginia. El análisis demostró que existe una fuerte acidificación del agua con un pH de 2.69, conductividad eléctrica de 920 $\mu S/cm$, contenido de 55% $Fe(OH)_3$ y 22% $Al(OH)_3$ en proporción al Mn y Si. El Fe se recuperó del DAM y fue concentrado en un lodo con 2,920 mg de Fe/L.

El agua residual municipal proviene de la planta de tratamiento de Morgantown, ubicada igualmente en Virginia. Al ser llevada al laboratorio, se obtuvieron los siguientes parámetros característicos

Tabla 10: Características del efluente de agua residual municipal. Fuente: Maha, 2020.

Parameter (Unit)	COD (mg_{COD}/L)	TOC (mg_{TOC}/L)	Ammonia (mg_N/L)	Sulphate (mg_S/L)	pH	Phosphate (mg_P/L)
Value	78.07	47.37	20.33	52.93	7.1	2.39



Metodología

El proceso a escala se realizó con 250 ml de agua residual. Para las reacciones Fenton se introdujo una concentración inicial de DAM en un rango desde 20 hasta 200 mg/L. Las reacciones DAM-FR (Drenaje Ácido de Mina – Reacciones Fenton) iniciaron con la adición de varias dosis (100 – 1000 mg/L) de peróxido de hidrógeno (30%) para eliminar los compuestos orgánicos. El pH inicial fue ajustado con el uso de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio.

Resultados en los tiempos de reacción

DAM-FR: las concentraciones elegidas fueron de 40 y 400 mg/L de Fe y H₂O₂ respectivamente. Con estos valores se muestra que la cantidad de Carbón Orgánico Total (TOC) y la Demanda Química de Oxígeno (COD) disminuyeron mientras aumentaba el tiempo de reacción.

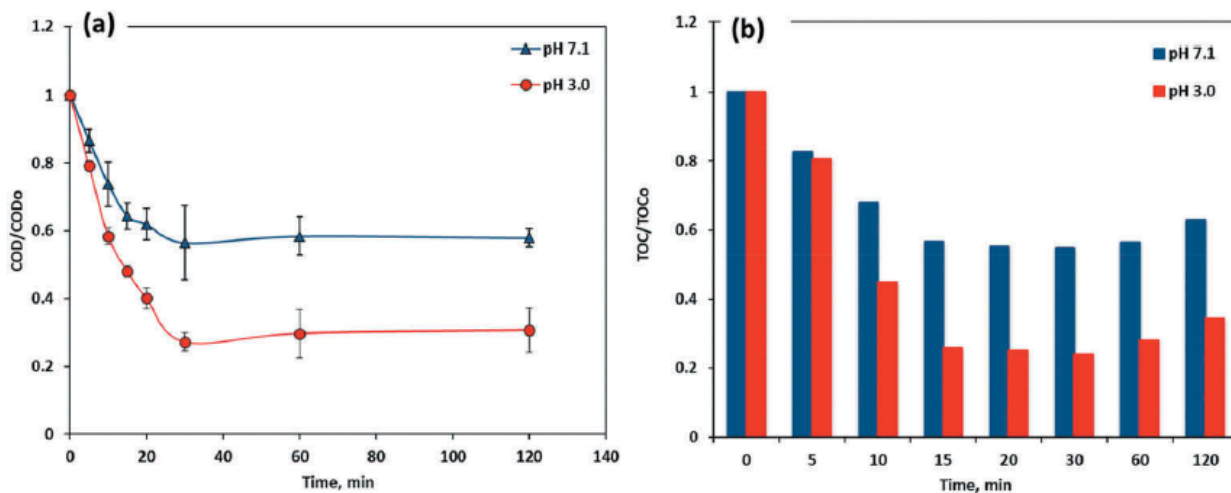


Figura 12: Efecto del tiempo de reacción en la oxidación de los compuestos orgánicos. Cambio en la demanda química de oxígeno (derecha) y cambio en la cantidad de carbón (izquierda). Fuente: Maha, 2020.

Inicialmente, se aprecia una tasa de oxidación rápida en los primeros 10 minutos, seguida por una estabilización después de los 20 minutos. Al pasar media hora, la reducción total de COD y TOC fue de 43% y 45% respectivamente para un pH original del agua residual de 7.1. Sin embargo, con un pH inicial de 3, la reducción de COD y TOC fue de 72% y 76% respectivamente. De aquí se aprecia que se favorecen las reacciones a un pH bajo.

La oxidación orgánica detectada a través de la reducción de COD y TOC se ilustra por la formación de especies de radicales hidroxilos altamente oxidantes a través de las reacciones Fenton. Estos radicales hidroxilos tienen una alta capacidad oxidante y atacan a los contaminantes orgánicos del agua residual, mineralizándolos.

Los efectos del peróxido de hidrógeno en el proceso fueron analizados al variar la concentración inicial desde 100 hasta 1000 mg/L a un pH constante de 3 y una dosis de 40 mg/L de DAM.



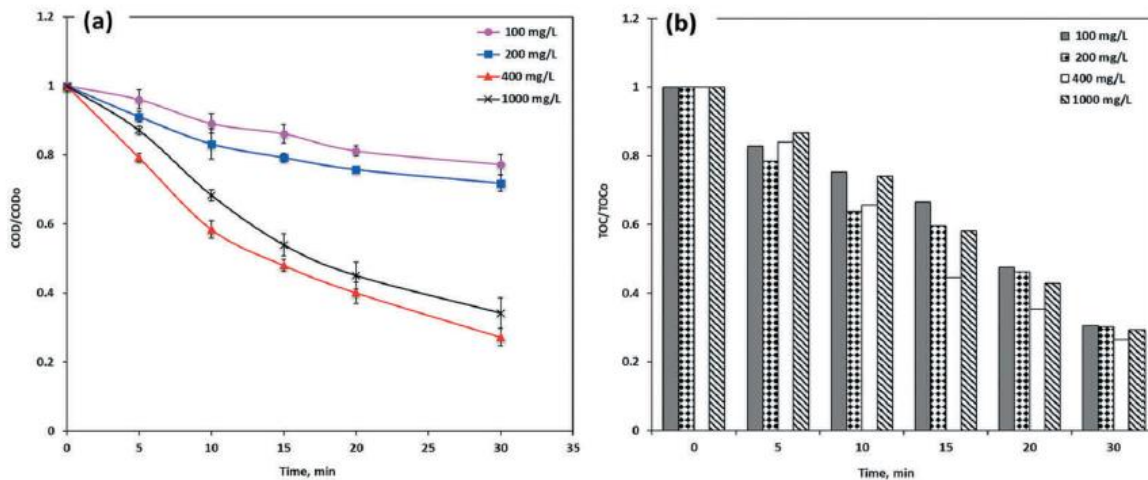


Figura 13: Relación de la demanda química de oxígeno y la cantidad total de carbón en relación con el tiempo. Fuente: Maha, 2020.

Las gráficas a y b representan que la eficiencia en la remoción de compuestos orgánicos aumentó proporcionalmente conforme al incremento en la concentración desde 100 hasta 400 mg/L, mejorando el porcentaje de COD removidos (desde 28% hasta 72%) y el porcentaje de TOC removidos (desde 69% hasta 74%).

Sin embargo, se aprecia que conforme incrementa la concentración de peróxido de hidrógeno, hay un decremento en la remoción tanto de COD como de TOC. Esto se explica por la auto descomposición del H_2O_2 en O_2 y H_2O y la recombinación con los radicales OH^\cdot . El exceso de peróxido sirve como un recolector en lugar de un productor de OH^\cdot .

La producción de radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrógeno es catalizada mediante el hierro.

La reacción AMD-FR fue llevada a cabo en un rango de concentración de hierro desde 20 hasta 100 mg/L, manteniendo constante el pH a 3 y la dosis de 400 mg/L de H_2O_2 .



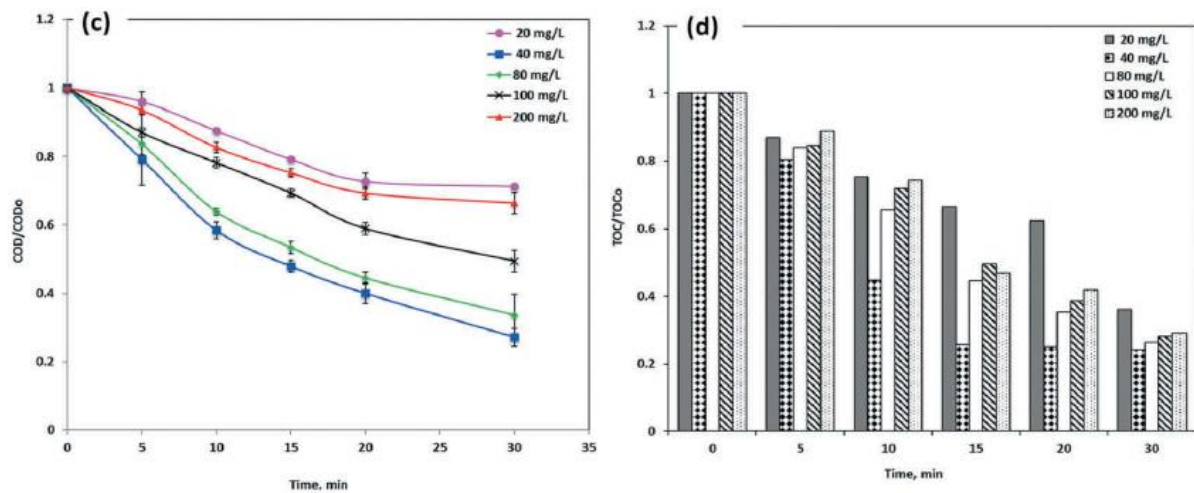


Figura 14: Relación de la demanda química de oxígeno y la cantidad total de carbón en relación con el tiempo. Fuente: Maha, 2020.

Cómo se aprecia en las gráficas c y d, el aumento en la concentración de Fe tiene un efecto positivo en la tasa de oxidación del agua residual hasta cierto límite. La velocidad de reacción se redujo con el aumento de la dosis de Fe por encima de 40 mg/L. El Fe actúa como reactivo limitante en el proceso Fenton, por lo que puede existir en una baja concentración a comparación del H₂O₂. Al usar una baja concentración de hierro, se valida la ventaja en el proceso Fenton al reducir el lodo final de Fe producido después del tratamiento.

La capacidad de oxidación de los radicales hidroxilos se reduce a valores de pH muy altos.

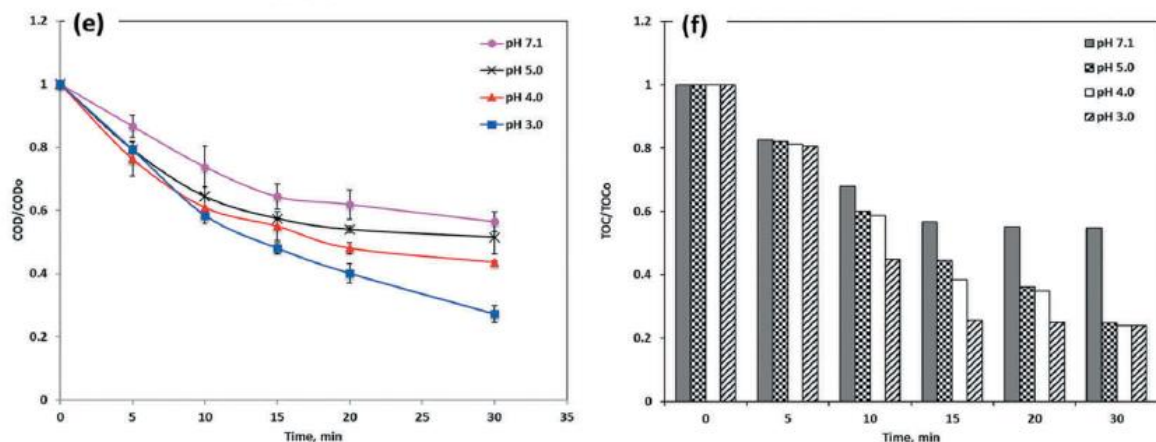


Figura 15: Tasas de remoción para la demanda química de oxígeno y la cantidad total de carbón en relación con el tiempo. Fuente: Maha, 2020.

Las gráficas e y f indican que el incremento en la acidez del agua residual desde 7.1 a 3 aumenta las tasas de remoción desde 43% y 45% hasta 72% y 76% para el COD y el TOC respectivamente.

Cuando el pH aumenta, la remoción de compuestos orgánicos disminuye a medida que los complejos de hierro precipitan en la solución a una tasa más rápida que a la que se producen los radicales para la reacción. En contraste, la producción



de radicales OH^- es más alta a pH bajos. Esto indica que el DAM es un material superior para las reacciones Fenton para tratar las aguas residuales ya que provee una gran remoción de orgánicos con un bajo costo de tratamiento.

La Tabla 11 muestra la comparación entre las eficiencias de la oxidación para las Reacciones Fenton en el tratamiento de aguas residuales utilizando el DAM con las tecnologías clásicas.

Tabla 11: Comparación de los resultados para los tratamientos Fenton en agua municipal provenientes de literatura. Fuente: Maha, 2020.

Fenton system	Experimental conditions				Municipal wastewater				Ref.
	Iron source	H_2O_2	pH	Oxidation time	Type	Organic load	pH	% Removal	
AMD-FR	AMD sludge (41 mg/L)	398 mg/L	2.7	30 min	Primary clarifier effluent, MWTP (Morgantown, WV, USA)	78 mg-COD/L	6.9–7.1	73% (COD removal)	Current work
FR+ Solar photo-FR	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20 mg/L)	50 mg/L	3.0	30 min+ 280 min	Downstream of secondary biological treatment, MWTP (Almeria Province, Spain)	57-86 mg-COD/L	-	80% (DOC removal)	[13]
FR	Fe^{2+} (50 mg/L)	200 mg/L	3.0	60 min	MWTP (Rio de Janeiro, Brazil)	373 mg-DOC/L	7.2	10.7% (DOC removal)	[21]
FR	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (150 mg/L)	600 mg/L	-	30 min	MWTP (Tehran city, Iran)	648 mg-COD/L	7.48	3.16 log inactivation (FC reduction)	[22]
Dark FR + Solar photo-FR	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (5 mg/L)	119 mg/L	5.8	30 min+ 192 min	Downstream of secondary biological treatment, MWTP (Almeria Province, Spain)	20-49 mg-COD/L	7.6–8.3	77% (DOC removal)	[31]
Electro (0.2 A current density)-FR	Fe^{2+}	27.8 mg/L	2.8–3.0	120 min	Outlet after disinfection of MWTP, Saint-Nicolas, Québec	8.86 mg-TOC/L	7.2	52% (TOC removal)	[23]
Solar Photo-FR with acid addition +Dark FR	Natural iron	25 mg/L	5.0	6 h in solar reactor +24 h in dark	Coagulation/flocculation treatment in effluent MWTP (Lausanne, Switzerland)	39 mg-COD/L	7.5	50% (COD removal)	[17]

*MWTP: municipal wastewater treatment plant, DOC: Dissolved organic carbon, FC: faecal coliforms.

El conjunto DAM-FR muestra un 73% en la tasa de remoción comparado con 80% y 77% para las reacciones Fenton solares. Sin embargo, se muestran menores tiempos de reacción comparados con otros sistemas. Además, es necesario mencionar que los demás sistemas contienen una fuente de hierro fresca a comparación de la adición del desecho DAM.

Para investigar los efectos de la temperatura en la remoción de compuestos orgánicos, el sistema se llevó a cabo a diferentes temperaturas representadas en el siguiente gráfico.

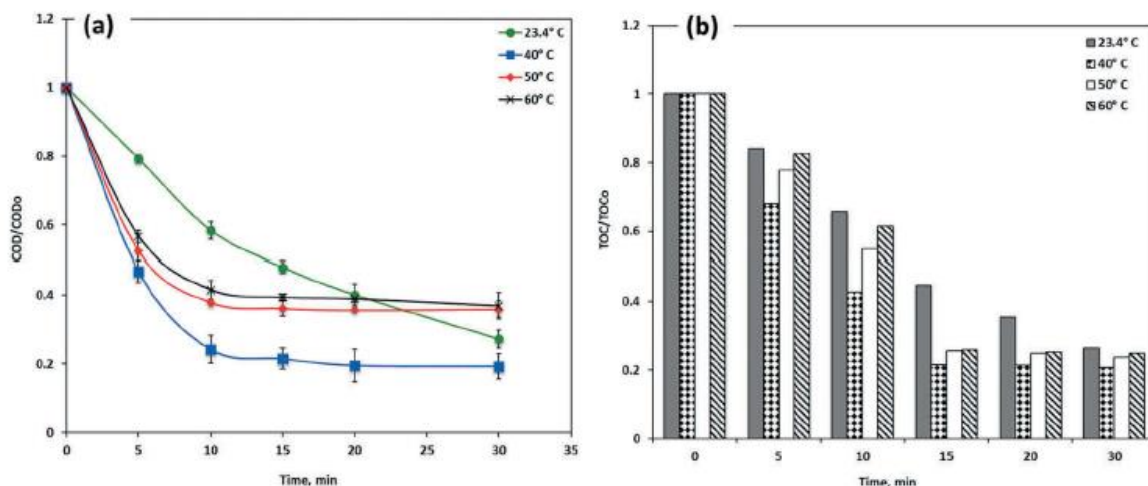


Figura 16: Relación de la temperatura con la cantidad de TOC y COD disponibles. Fuente: Maha, 2020.

De acuerdo con las pruebas anteriores, se administran a concentraciones constantes de Fe con 40mg/L y H_2O_2 con 400 mg/L a un pH de 3.



Las reducciones de COD y TOC incrementaron conforme aumentaba la temperatura del ambiente (23.4°C hasta 40°C). Las remociones crecieron de 72% hasta 80% y de 73% hasta 78% para COD y TOC respectivamente. Además, el tiempo de oxidación disminuyó solamente 10 minutos mientras incrementaba la temperatura.

Después de los 40°C la remoción de componentes orgánicos disminuye, debido a que la tasa de descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua es favorecida a altas temperaturas; con esto, la reducción de la producción de radicales hidroxilos afecta la oxidación orgánica.

Conclusiones

El uso de drenaje ácido de mina (DAM) como sustituto de la fuente de hierro en las reacciones Fenton, es una herramienta clave para resaltar el uso sustentable en el tratamiento de aguas residuales municipales. La eficiencia de remoción alcanzó valores de 73% y 75% para la demanda química de oxígeno (COD) y la cantidad total de carbón (TOC), respectivamente, mostrando además una eficiencia superior a comparación de otros sistemas.

Las condiciones óptimas de oxidación se lograron a una cantidad de 41 y 398 mg/L de hierro-drenaje ácido y peróxido de hidrógeno a un pH de 2.7. Los valores termodinámicos indican que es un proceso endotérmico de naturaleza no espontánea que ocurren en una barrera de baja energía. Por lo tanto, el reactivo Fenton podría representar una nueva ruta en la oxidación avanzada de aguas residuales municipales.



Remediación electrocinética

Esta técnica involucra la aplicación de una corriente eléctrica al subsuelo mediante la instalación de electrodos inertes dentro de la zona saturada para provocar el movimiento de los iones y así facilitar la remoción de diversos contaminantes como metales pesados, radioisótopos y compuestos orgánicos polares provenientes del suelo, de lodos o de sedimentos.

Un conjunto de electrodos actúa como ánodos los cuales poseen carga positiva mientras que los restantes fungen como cátodos, cargados negativamente (Figura 17). La corriente aplicada genera un campo eléctrico que promueve el movimiento de los iones y del agua subterránea a través de dos procesos principales:

1. Electromigración: Movimiento de los iones disueltos a través del medio acuoso hacia el electrodo con carga opuesta.
2. Electroosmosis: Movimiento del agua subterránea y de sus componentes a través de los poros del suelo ocurrido por la presencia del campo eléctrico.

Aplicando un potencial de baja intensidad se promueve la electrólisis del agua generando iones H^+ en el ánodo e iones OH^- en el cátodo. A partir de este punto se crea un gradiente de pH; desde el ánodo se propaga un frente ácido que disuelve los metales en sus componentes iónicos y desde el cátodo se forma un frente alcalino, el cual es contrastado al agregar ácido o alguna otra sustancia en estos electrodos para evitar que vuelvan a precipitar los metales.

Otra forma de combatir este frente alcalino consiste en el uso de ánodos de hierro de sacrificio, lo cual permite controlar ciertos procesos fisicoquímicos surgidos como consecuencia del aumento del pH en el compartimiento anódico. (Electroremoción Pb)



Figura 17: Esquema del método de electrorremediación. Izquierda: electrólisis del agua y carga de los electrodos en el suelo. Derecha: avance del frente ácido y movimiento de los iones hacia los electrodos. Fuente: Life SEKRET, 2016.

Los electrodos son colocados dentro de carcasas permeables conectadas entre sí, por medio del cual circula una solución entre ellas. Este electrolito se desplaza en un circuito cerrado y al energizar el sistema los contaminantes iónicos traspasan las cubiertas, entran en contacto con el electrolito y es tratado para disponer finalmente de los iones y recircularlo a la remediación.

Si los contaminantes están fuertemente adheridos al suelo, será necesario acondicionarlo con surfactantes para promover la desorción de estos.

Ventajas

La remediación electrocinética no depende de la conductividad hidráulica, permitiendo remediar suelos con alta cantidad de limos y arcillas, las cuales vuelven impermeable la matriz porosa.

Así como los nutrientes pueden ser retirados del subsuelo, esta técnica puede dispersarlos debido al campo eléctrico aplicado.

Puede ser cambiada la polaridad de los electrodos para modificar las condiciones de pH en las zonas cercanas a los electrolitos, mejorando la remoción.

Casos de estudio

Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros

García Hernández Laura, Vargas Ramírez Marissa y Reyes Cruz Víctor, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Introducción

Si bien cada una de las actividades industriales del hombre generan sus propios residuos con determinada cantidad de desechos peligrosos, la minería es más atacada debido tanto a la gran cantidad de material desechado como al impacto visual que esta causa.

Las presas de jales que son colocadas en sitios próximos a las mineras incrementan dicha impresión negativa al acumular todos los desperdicios provenientes de esta actividad. En el siglo pasado no siempre solían estar bien diseñadas y con el paso del tiempo se les dejaba de dar mantenimiento sin considerar las afectaciones a largo plazo que pudieran causar al ambiente tal como la oxidación de los minerales insolubles que provocan la formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales (drenaje ácido). Si bien en la actualidad las presas son diseñadas para evitar la dispersión de los residuos y ser cerradas una vez que cumplen su función, todavía queda pendiente la limpieza de las áreas contaminadas por estas malas prácticas pasadas.

De entre los tratamientos fisicoquímicos, la remediación electrocinética posee la característica de separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos mediante el uso de un campo eléctrico en una matriz porosa la cual se encuentra saturada con agua o algún electrolito de interés y que permite remover las especies cargadas (iones) en este entorno.

Como consecuencia del campo eléctrico aplicado se generan tres fenómenos:



- Electroósmosis. Representa el movimiento del líquido con respecto a las superficies sólidas inducido por el campo eléctrico.
- Electromigración. Mecanismo primario de la remediación, también llamado migración iónica, el cual involucra el movimiento de los iones a través del fluido de los poros.
- Electroforesis. Desplazamiento de partículas coloidales cargadas en suspensión en un líquido. Este fenómeno es de menor importancia a comparación de los dos anteriores.

La ventaja de este método es que la mayoría de los contaminantes se pueden convertir en compuestos solubles; esto viene promovido por el ambiente ácido en el ánodo puesto que ayuda a la desorción y disolución del metal. Sin embargo, el entorno alcalino del cátodo puede impedir la solubilización de estos iones. En algunos casos, es necesario usar sustancias que impidan que esta acción se realice, por ejemplo, el uso de ácidos como el acético puede usarse en el cátodo para neutralizar los hidroxilos generados por la reducción electrolítica del agua. Un beneficio extra de este ácido en la creación de iones acetato, los cuales previenen la formación de otras sales insolubles en el cátodo evitando el desarrollo de una zona de baja conductividad eléctrica.

Esta investigación reporta la remoción de contaminantes como el plomo, cadmio y arsénico de un suelo real arenoso (93% de arena) contaminado por la oxidación de residuos mineros en la zona de Zimapán, Hidalgo, a un tiempo de tratamiento de 24 horas a un potencial constante de 20V.

Diseño de la celda

Se utilizó una celda de acrílico de 4.5 cm de diámetro y 20 cm de longitud, la cual se dividió en 3 compartimentos: el primero, de 10 cm, posee 5 orificios distribuidos cada 2 cm para el monitoreo de pH y potencial. Los dos restantes localizados a los extremos son para el anolito y el catolito; se encuentran cerrados por un extremo y tienen una entrada y salida para la recirculación de los electrolitos. En estos espacios se colocaron rejillas circulares de titanio recubiertos con óxido de rutenio para fungir como ánodo y cátodo.

Desarrollo experimental

El suelo fue obtenido a partir de un muestreo sistemático cerrado en las principales zonas de exposición al riesgo del distrito minero.

Para determinar el tipo de suelo, se realizó un análisis granulométrico con mallas de Serie Tyler y el tamaño más fino fue determinado por un analizador del tamaño de partícula.

Para introducirla a la celda de experimentación se adecuó con la humedad a capacidad de campo (determinada a 26%) y se mezcló con la solución electrolítica con agitación mecánica por 24 h.



Los electrolitos para los compartimientos anódico y catódico (H₂O y CH₃COOH) se hicieron recircular con una bomba peristáltica de 2 vías con un flujo de 0.015 L/min.

El potencial constante de 20V se determinó mediante estudios preliminares, los cuales demostraron que a este valor no existían incrementos en la corriente y el sobrepotencial.

Se realizarán cuatro experimentos en los que se combinan los electrolitos y parámetros de cada uno de estos.

Tabla 12: Diseño experimental, combinación de electrolitos y nombres asignados a cada uno de los experimentos planteados para la muestra de suelo. Fuente: Hernández L, 2011.

Experimento	Solución humectante del suelo	pH	C.E μS/cm	Anolito	PH	C.E μS/cm	Catolito	PH	C.E μS/cm
I	CH ₃ COON H ₄ 0.001 M	6.32	123.3	CH ₃ COOH 0.001M	3.4 6	44	CH ₃ COOH 0.001M	3.46	44
II	H ₂ O	6.45	1.4	CH ₃ COOH 0.001M	3.4 6	44	CH ₃ COOH 0.001M	3.46	44
III	H ₂ O	6.45	1.4	H ₂ O	6.4 5	1.4	CH ₃ COOH 0.001M	3.46	44
IV	H ₂ O	6.45	1.4	H ₂ O	6.4 5	1.4	H ₂ O	6.45	1.4

Terminados los experimentos, se dividió el suelo restante en 5 secciones (S1-S5). Se dejaron secar por 48 h a una temperatura de 20° a 25° C y se prepararon por separado para digestión ácida, lo que permitió analizarlas por absorción atómica con el fin de determinar las concentraciones de plomo, cadmio y arsénico. Además se obtuvo el pH y la conductividad en una dilución 1:2.5 suelo:agua.

Análisis de los resultados

Como primer dato, el suelo posee una textura arenosa. El análisis químico de la muestra inicial obtenida arrojó las siguientes concentraciones

Tabla 13: Análisis químico de la muestra tomada del distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Fuente: Hernández L, 2011.

Suelo	Dilución 1:2.5 suelo/agua		[Pb]	[Cd]	[As]
	pH	Conductividad μS cm ⁻¹	Total	Total	Total
			MCP31	8.31	465

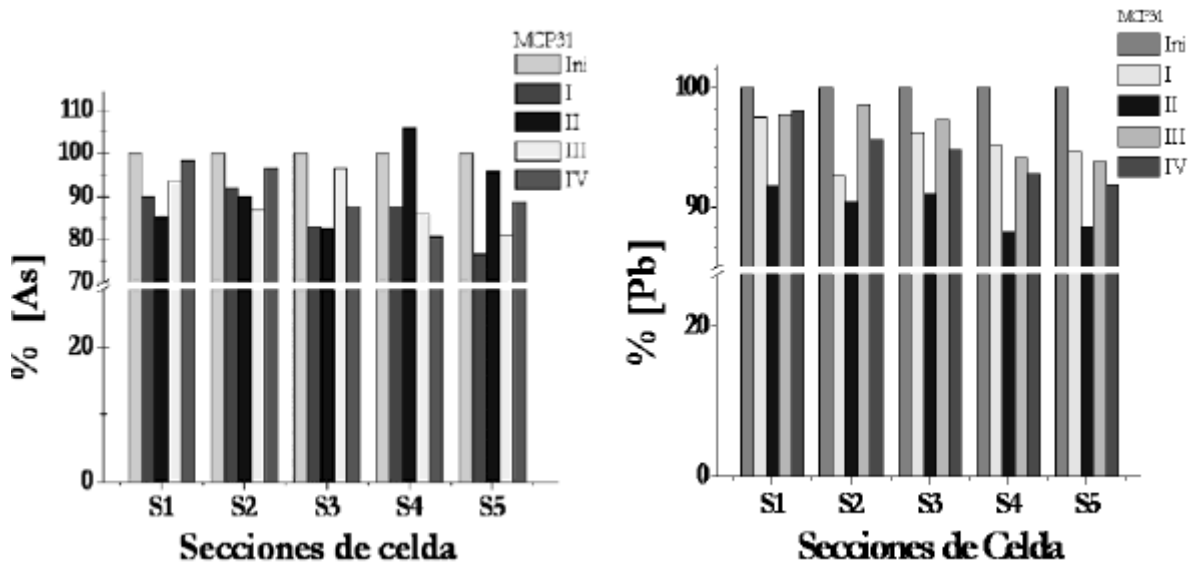
En conjunto, las arcillas y la materia orgánica determinan la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Los suelos arenosos no tienen la misma capacidad de almacenar y retener agua como las arcillas y poseen una CIC de baja a media.



Observaciones

- 1) El incremento de pH en el cátodo se da de forma rápida durante las primeras 5 horas de experimentación hasta llegar a un valor de 10, posteriormente hay un ligero aumento hasta llegar a 11.
- 2) En el anolito existe una disminución del pH alrededor de 1.5 unidades respecto al valor inicial, presentando un carácter ácido en todos los experimentos.
- 3) En la S1 el pH vuelve a ser prácticamente el mismo; en las S2, S3 y S4 la variación de pH es pequeña ya que presenta un aumento de 0.4 unidades, mientras que para la S5 el incremento es de 0.6 unidades.

Con base en esto se deduce que el suelo posee una gran capacidad amortiguadora ya que, a pesar de las grandes variaciones de pH presentadas, al retirar el campo eléctrico y darle tiempo a que seque el suelo, este logra estabilizar el pH, por lo que no se alteran fisicoquímicas del suelo después de un tratamiento de electroremediación.



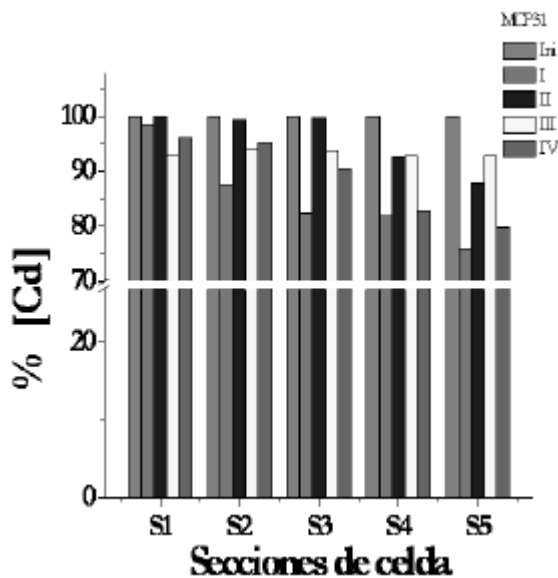


Figura 19: Concentración de Cd, As y Pb para cada sección del suelo en los 4 experimentos. Fuente: Hernández L, 2011.

Se observa una disminución en la concentración de plomo en todas las secciones de todos los experimentos, pero la solución con mayor remoción es la utilizada en el experimento II, logrando una disminución del 12% a un tiempo de 24 horas.

El cadmio presenta la misma tendencia con una mejor remoción en el experimento I alcanzando un 22%. Este valor más alto a comparación del plomo puede ser atribuida a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, que aumenta en medios ácidos, mientras que el plomo presenta mayor afinidad a suelos con materia orgánica.

De igual modo el arsénico disminuye en todas las secciones de todos los experimentos, con una mayor reducción en el experimento I con una remoción del 22%. Esto puede deberse a las diferentes formas en que se encuentra este elemento, además la alcalinización del suelo contribuye a aumentar la movilidad del arsénico.

Conclusiones

- Los suelos de tipo arenoso presentan intercambio iónico.
- En todos los experimentos se detectó la disminución de concentración de plomo, cadmio y arsénico.
- Para el plomo, los mejores resultados fueron favorecidos por el uso de ácido acético como anolito y catolito (experimento II).
- El experimento I ofreció las mejores condiciones para los elementos restantes, además, en el caso del arsénico, puede atribuirse el buen resultado a la previa humectación del suelo con un electrolito y el control del pH.



Uso de carbón activado y ácido cítrico para mejorar la electrorremediación en un suelo contaminado por Pb

Ning Xie, Zhen Chen, Haiming Wang y Changfu You, Universidad Tsinghua, China.

Introducción

El suelo contaminado por plomo afecta principalmente a la agricultura ya que es el medio por el cual el metal entra en contacto con la población. Las fuentes principales del Pb incluyen gasolina con plomo, estabilizadores de calor con plomo y materiales industriales de plomo.

Hay muchas técnicas encargadas de remediar los metales pesados en el suelo incluyendo separación física, lavado químico, inmovilización, fitorremediación y electrorremediación, siendo este último una gran técnica al mostrar una alta eficiencia además de ser económico y rentable. Incluso puede ser usado para remediar suelos de baja permeabilidad, factor que no permite usar otro tipo de tratamientos.

El objetivo de la electrorremediación es aplicar un campo eléctrico en el suelo contaminado para provocar una migración direccional del contaminante. En los electrodos ocurren procesos de electrólisis; las reacciones de oxidación anódica producen O_2 y H^+ mientras las reacciones de reducción catódica producen H_2 y OH^- . El cátodo produce OH^- y el ánodo H^+ causando un incremento en el pH en la región del cátodo y un decremento en la región del ánodo.

Un descontrolado nivel de pH en el cátodo permite que los metales pesados se acumulen y precipiten cuando alcanzan un alto valor de pH. Por esto es difícil remover rápida y efectivamente los metales pesados sólo usando la electrorremediación sin alguna mejora.

Uno de los aditivos empleados exitosamente para optimizar esta técnica es el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), el cual funcionó como un electrolito prometedor para la extracción de Cu y Pb en un tratamiento *In Situ* sobre un suelo de arroz contaminado con As, Cu y Pb.

Por otro lado, ácidos orgánicos como el **ácido cítrico (CA)** y los ácidos carboxílicos resultan ser económicos, biodegradables y amigables con el ambiente. Estos pueden representar una opción factible para usarlos como aditivos debido a su reportada capacidad de remover metales pesados en experimentos de lavado de suelos.

También se propone el uso de materiales de adsorción para inmovilizar estos metales, como el **carbón activado (AC)**.



El objetivo del artículo es acoplar la técnica de **electrorremediación (EK)** con el carbón activado como adsorbente y el ácido cítrico como aditivo para la remoción del plomo de una marga arcillo-limosa. El carbón activado se colocó alrededor del cátodo para capturar efectivamente el plomo migrado y, además, ayudó a tratar la clara distinción del pH en la zona entre los electrodos.

Materiales y métodos

Obtención de muestras y compuestos

El ácido cítrico se consiguió de Beijing Tong Guang Fine Chemicals Company. Otros compuestos como $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 , HF y $HClO_4$ se obtuvieron de Beijing Bei Hua Fine Chemicals Co., Ltd. El carbón activado, con tamaño de 1-2 mm se dispuso de Lvzhijuan Activated Carbon Co., Ltd.

Las muestras de suelo se colectaron en la superficie en un rango de 0-30 cm de tierras forestales en la ciudad de Penglai, provincia Shandong, China.

Las propiedades del suelo medidas se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 14: Propiedades básicas y concentración del Pb del suelo contaminado. Fuente: Xie N, 2021.

Parameters		Content
Soil texture (%)	Sand (2.00–0.05 mm)	9.1
	Silt (0.05–0.002 mm)	61.4
	Clay (<0.002 mm)	29.59
PH		6.23
Organic content (g/kg)		6.06
Cation exchange capacity (cmol ⁺ /kg)		8.18
Pb concentration (mg/kg)		833

Configuración del experimento

Para recrear la electrorremediación a escala se ocupó un reactor de plexiglás como celda de tratamiento, una fuente de alimentación de Corriente Continua, un ánodo y cátodo tubular emparejados, dos bombas peristálticas y dos reservorios para la solución aditiva y la solución recuperada.

El ánodo y cátodo fueron hechos de grafito y acero inoxidable respectivamente. Estos tubos contienen 28 agujeros de 3 mm de diámetro.

Las bombas peristálticas transportan la solución aditiva hacia el ánodo y extraen la solución recuperada del cátodo.

La fuente de alimentación proveyó un gradiente de voltaje constante de 1.35 V/cm. Aunado a esto, el tiempo de tratamiento para cada experimento fue de 480 horas (20 días).

Fue aplicada una cantidad de 400 g de carbón activado alrededor de cátodo, dentro de un radio de 50mm.

Se realizaron 3 experimentos que operaron con distintos parámetros. El experimento 2 y 3 usaron el ácido cítrico como solución aditiva en una concentración



de 0.1 mol/L a una velocidad de flujo de 0.104 ml/min. En el experimento 3 hubo una fuerte aplicación de carbón activado. Finalmente, para corroborar los resultados, cada experimento se realizó por duplicado.

Métodos analíticos

- La corriente eléctrica fue periódicamente monitoreada con un multímetro digital.
- El pH del suelo fue medido con un "pH meter"
- La concentración de plomo se midió a través de la digestión ácida.

Resultados y discusión

Corriente eléctrica

Los cambios de este parámetro en los tres experimentos muestran la misma tendencia: un decremento gradual en la corriente mientras que el tiempo de tratamiento aumenta.

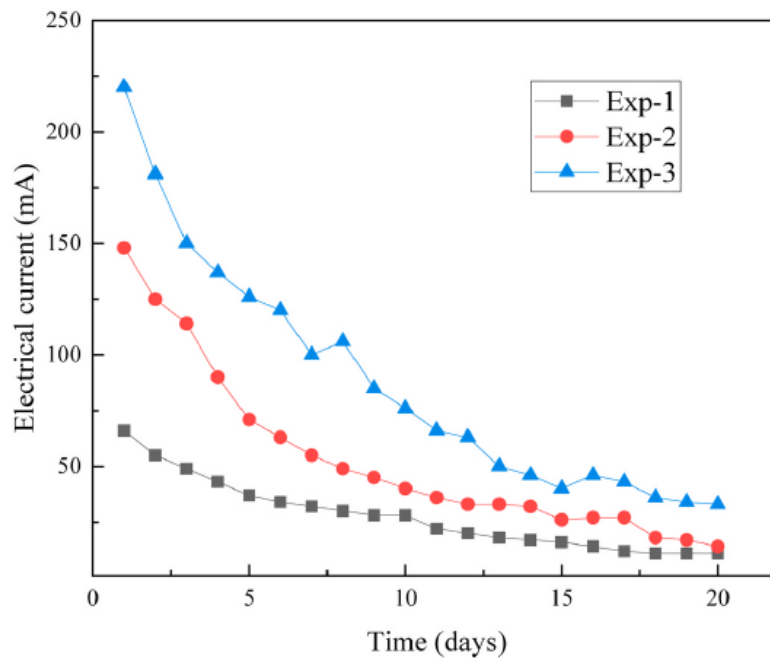


Figura 20: Variación de la corriente eléctrica. Fuente: Xie N, 2021.

A medida que el tiempo aumenta, la concentración de iones móviles en la celda de tratamiento decrece, lo que resulta en la disminución de la corriente eléctrica. Además, conforme continua la remediación los iones metálicos se precipitan cerca del cátodo bloqueando los poros del suelo debido a la producción de OH en esta zona, ocasionando un incremento en la resistencia de la celda de tratamiento. De aquí se puede observar que la corriente eléctrica está estrechamente relacionada con la concentración de iones móviles presentes en la zona de remediación.



En los experimentos 2 y 3 se agregó ácido cítrico como aditivo; este compuesto promueve la disolución y desorción de los metales pesados incrementando la movilidad de los iones metálicos. El incremento de la movilidad de iones cargados resulta en un incremento de la cantidad eléctrica, por lo tanto, la corriente eléctrica es un reflejo macroscópico de la movilidad de iones cargados en la celda de tratamiento.

La movilidad iónica a través de un medio poroso (μ_i^*) se puede calcular de la siguiente manera:

$$\mu_i^* = \mu_i \theta \left(\frac{1}{\tau(\theta)} \right)^2$$

Donde μ_i es la movilidad iónica del ion "i" en agua ($m^2V^{-1}s^{-1}$), θ es el contenido de humedad y τ es la tortuosidad.

Esta ecuación demuestra que, a un alto valor de tortuosidad en el trayecto del ion a través del medio poroso, resulta en una movilidad iónica baja, por lo que existe una relación entre la tortuosidad y la porosidad, expresada del siguiente modo:

$$\tau = 1 + 0.41 \ln \left(\frac{1}{\phi} \right)$$

La porosidad del carbón activado es más grande que la del suelo, por lo tanto, la tortuosidad en el trayecto del ion fue menor mostrando un mayor valor en la movilidad iónica en el experimento donde hubo una adición mayor de carbón activado. Por esta razón, la corriente eléctrica en el experimento 3 fue mayor a la del experimento 2.

Cambios en el pH

Para los experimentos 1 y 2, el pH del suelo incrementó cerca del cátodo y disminuyó en las proximidades del ánodo. Durante la remediación, la región de pH bajo (ácido) se expandía gradualmente hacia el cátodo debido a que, bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones OH^- se mueven hacia el ánodo y los iones H^+ migran hacia el cátodo. En general, la movilidad del ion H^+ es aproximadamente del doble que la del ion OH^- .

En el experimento 2, el ácido cítrico fue usado como aditivo para introducir una acidez adicional en el ánodo, que resulta en una región con pH bajo más largo.

Debido a la presencia de carbón activado en la zona del cátodo, la movilidad iónica del OH^- aumentó ya que la porosidad es mayor a comparación de la existente en el suelo, permitiendo una mejor difusión en la región del cátodo, provocando que exista una distribución uniforme de pH en dicha zona.



Migración del Plomo

La disminución de la concentración de Pb en la región del ánodo ocurrió en todos los experimentos. Dicha zona de baja concentración de Pb formada cerca del ánodo gradualmente se expande hacia el cátodo. En el experimento 1 esta área fue la menor ya que no se contaron con aditivos.

Para un suelo contaminado con Pb, el metal se adsorbe en las partículas del suelo existiendo en forma de un compuesto insoluble. Solamente con condiciones de pH bajo el plomo se convierte en iones solubles y complejos iónicos. Después de tomar esta forma, entran en contacto con la solución entre los poros y migran hacia el cátodo bajo la aplicación del campo eléctrico.

En el experimento 2, el área de baja concentración de Pb fue significativamente más grande que la prueba precedente, incluso se presentó una velocidad de expansión más grande. Todo esto se debió al uso de ácido cítrico como aditivo, el cual forma compuestos solubles con el Pb acelerando la disolución y desorción del metal del suelo. Sin embargo, los precipitados bloquearon los poros del suelo causando que no haya una migración hacia el cátodo.

En el experimento 3, el área de baja concentración de Pb y la velocidad de expansión fueron aún más largas que en las pruebas precedentes ya que al carbón activado otorgó una mejora en la porosidad del suelo y al ser material que no se encontraba en un inicio, el gradiente de concentración de Pb promovió la migración del contaminante.

Eficiencia

La eficiencia de remoción para los experimentos 1, 2 y 3 fueron de 4.1% 13.2% y 58.3% respectivamente. Estos datos muestran que el uso de carbón activado en la región del cátodo y el ácido cítrico como aditivo pueden mejorar la eficiencia de la remediación electrocinética.

Para los experimentos 1 y 2, la remoción de Pb persiste prácticamente constante debido al alto pH en el cátodo, lo que causó una gran cantidad de precipitado obstruyendo la porosidad del suelo. Para el experimento 3 la eficiencia aumentó ya que el carbón activado reguló la distribución del pH reduciendo la precipitación y la obstrucción.



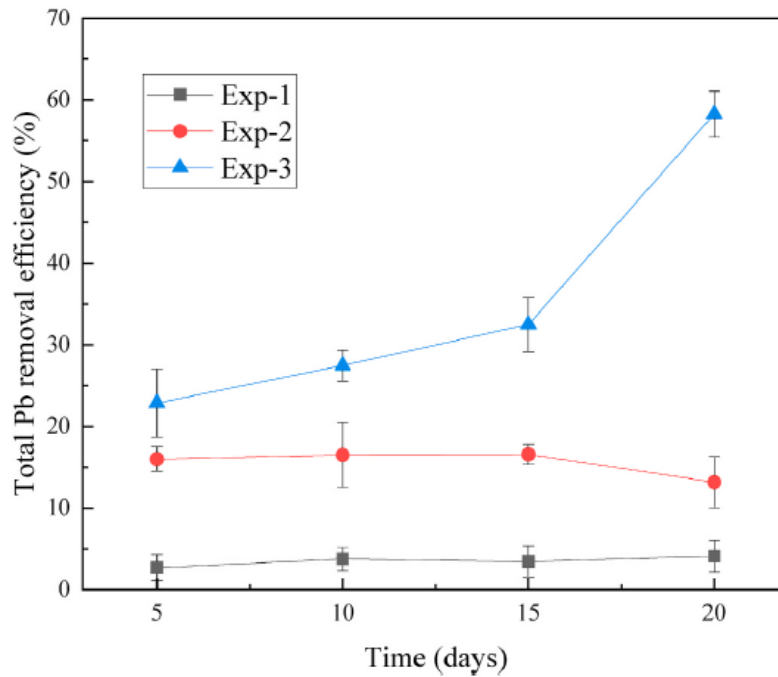


Figura 21: Eficiencia de la remoción total de Pb después del tratamiento electrocinético. Fuente: Xie N, 2021.

Al final de las pruebas, el carbón activado fue regenerado con una solución de 0.1 mol/L de HNO₃ con una eficiencia del 92%.

La baja selectividad del ácido cítrico puede acelerar la disolución y desorción de los metales del suelo formando complejos solubles que, además de remover Pb puede movilizar elementos de la matriz como Fe, Ca y K al mismo tiempo.

Es importante mencionar que el aditivo y el adsorbente puede cambiar de acuerdo con elemento presente para optimizar la remoción. Así mismo, el número y arreglo de los cátodos y ánodos se debe determinar de acuerdo con las características del entorno.



Regenesis

Regenesis es una empresa con presencia en Europa y en el norte del continente americano, la cual tiene más de 25 años de experiencia en remediación de agua subterránea y suelos contaminados. Este conocimiento y su continua investigación le ha permitido crear 12 reactivos de remediación patentados y probados, los cuales se enfocan a tratar hidrocarburos de petróleo, solventes clorados, metales, pesticidas, herbicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), PCB, BTEX, clorofenoles, ftalatos, explosivos y contaminantes emergentes.

Al analizar el funcionamiento de estos reactivos, se puede observar que existe una tendencia a modificar las técnicas tradicionales de remediación como lo son:

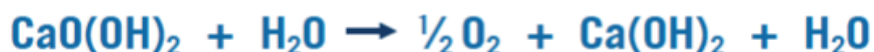
- Oxidación química In Situ (ISCO).
- Reducción química (ISCR con ZVI).
- Biorremediación con biodegradación aerobia/anaerobia.
- Inmovilización de metales.
- Extracción física mejorada (desorción mejorada).
- Sorción (adsorción) con biodegradación.
- Bioaumentación por inoculación de microorganismos.

Los reactivos relacionados con dos de estas tres técnicas de remediación son los siguientes:

Biodegradación aerobia (Posible bioventeo).

ORC Advanced ®

Compuesto de liberación controlada de oxígeno diseñado para la biodegradación aerobia mejorada *in situ* en aguas subterráneas y suelos saturados afectados por HC, BTEX, HAP, MTBE, ETBE, etc., durante un periodo de 9 a 12 meses.



Reacción 2: Reacción química del compuesto ORC Advanved, el cual es un oxihidróxido de calcio que al estar en contacto con el agua libera oxígeno, hidróxido de calcio y agua. Fuente: Regenesis.

ISCO - Oxidación química In Situ

RegenOx ®

Tecnología diseñada para la oxidación química mediante reacciones potentes y controladas. Se maximiza la oxidación a través del uso de un sistema compuesto de dos partes: un complejo oxidante de percarbonato de sodio activado por un



catalizador de superficie patentado. Se degradan contaminantes a través de oxidación directa mediante la generación de un conjunto de compuestos de radicales libres. Destruye un amplio rango de contaminantes como HCP y compuestos clorados. Especialmente efectivo en la destrucción de contaminantes presentes en grandes concentraciones dentro de las zonas saturadas y vadosas. En el tratamiento de HC, se produce oxígeno como resultado de las reacciones lo que provee la transición a la biorremediación aerobia mejorada.



• Free Radical Oxidation via production of:

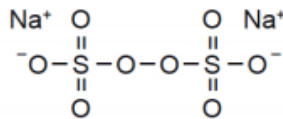
- Peroxyl Radical ($\text{HO}_2 \bullet$) - Hydroxyl Radical ($\text{OH} \bullet$) - Superoxide Radical ($\text{O}_2^- \bullet$)

Reacción 3: Reacción de oxidación para un compuesto clorado. Fuente: Regenesis.

PersulfOx ®

Reactivo que destruye contaminantes orgánicos presentes en el agua y suelo contaminados a través de reacciones químicas potentes pero controladas. Tecnología a base de persulfato de sodio que emplea un catalizador patentado para mejorar la oxidación destructiva de hidrocarburos y contaminantes clorados. El catalizador incorporado activa el persulfato generando radicales libres que destruyen el contaminante sin la necesidad de agregar un activador por separado.

57



Reacción 4: Reacción que muestra la oxidación del tolueno (componente de la gasolina) mediante el uso de PersulfOx. Fuente: Regenesis.

ISCR - Reducción química In Situ

Reactivos que permiten la reducción biogeoquímica in situ (ISCR) de muchos contaminantes orgánicos y en particular de solventes clorados. Promueven la destrucción de contaminantes a través de una reacción química directa y al mismo tiempo estimulan la biodegradación anaeróbica, creando rápidamente un ambiente reductor propicio para la dechloración reductiva.

S-MicroZVI ®

Reactivo que promueve la destrucción de muchos contaminantes orgánicos y es comúnmente usado para tratar hidrocarburos clorados. Está diseñado para proveer



una óptima fuente de hierro cero valente a microescala (zero valent iron [ZVI]) que ofrece una mayor reactividad con los contaminantes.

S-MicroZVI puede destruir muchos contaminantes clorados a través de una reacción química directa. También estimula la degradación anaerobia creando rápidamente un ambiente reductor.

CRS ®

(Chemical Reducing Solution). Reactivo a base de hierro que facilita la reducción biogeoquímica In Situ de contaminantes halogenados (HC con moléculas de Br, Cl y F) como etanos y etenos clorados. Provee una soluble fuente de calidad alimentaria de Fe^{2+} (hierro divalente) diseñada para precipitar y reducir sulfuros, óxidos e/o hidróxidos de hierro. Este Fe^{2+} es capaz de destruir solventes clorados mediante reducción química.



Conclusiones

Con el paso del tiempo y el aumento de la población mundial, los contaminantes antropogénicos serán cada vez mayores y su contacto con el entorno natural causará una mayor cantidad de daños, aunados a los ya provocados por los pasivos ambientales que han sido dejados por industrias carentes de conocimiento o de conciencia sobre el medio ambiente.

Si bien existen diversos métodos de remediación para tratar el suelo y el agua contaminados, unos cuantos seguirán siendo preferidos a utilizar debido a los resultados obtenidos con anterioridad y por la experiencia que se tiene en su aplicación, pero como cada problema al que se enfrenta la ingeniería suele ser único, siempre hay que estar abierto a considerar otras opciones que puedan complementar las técnicas utilizadas o reemplazarlas por nuevos procesos que no se habían intentado en un inicio.

De acuerdo con la literatura [[Hernández L. \(2011\)](#) y [Robles I. \(2014\)](#)] se han realizado varios experimentos de electroremediación con suelos de partículas finas procedentes de México que han sido contaminados con metales pesados originarios de las actividades mineras que alguna vez se desarrollaron ahí. La dificultad de limpiar estos suelos se debe a la gran área superficial de los limos y arcillas; además de consumir una gran cantidad de reactivos, no todas las partículas entran en contacto con las soluciones y las arcillas almacenan agua en su estructura de manera natural.

La remediación electrocinética muestra buenos resultados en cuanto al tratamiento de suelos finos. Sin embargo, el campo eléctrico suministrado no solo disocia los contaminantes en compuestos iónicos para ser atraídos hacia los electrodos, sino que también los nutrientes son arrastrados hacia la solución circulante y por consiguiente extraídos del suelo, pero como lo menciona la Tabla 5 esto se puede solucionar al agregar fertilizantes y materia orgánica de nuevo.

La remediación del agua por medio de la oxidación química resulta ser óptima para tratar los contaminantes orgánicos, a excepción de los hidrocarburos. Uno de los inconvenientes de esta técnica es colocar la cantidad adecuada de oxidantes en el suelo ya que, de ser excesivo, se puede generar una pluma de contaminación mayor a la inicial.

En función de los resultados obtenidos por [Ifeanyi y Yusuf \(2021\)](#), se demostró que esta técnica puede utilizarse para tratar la materia orgánica procedente de las aguas residuales. Para que las reacciones Fenton puedan llevarse a cabo, es necesaria la presencia de un medio ácido, sales de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), aunque la eficiencia se encuentra en función de la temperatura, el pH, el tiempo de reacción y la concentración del agente oxidante [[Rubio \(2014\)](#)].

La investigación se enfoca en utilizar el drenaje ácido procedente de las actividades mineras, el cual existe de manera natural y se incrementa su disponibilidad por la industria. Este fluido ya contiene disueltos iones de hierro y se



encuentra en medio ácido, de este modo, dichos afluentes podrían tener un uso práctico para la limpieza del agua.

No obstante, los metales pesados provenientes del drenaje ácido de mina y aquellos que hayan sido arrastrados por el movimiento del agua no serían afectados de forma significativa; la combinación de esta técnica con la electroremediación, podrían mostrar otra alternativa para tratar las aguas contaminadas.

El proceso puede automatizarse al usar paneles solares para producir la corriente de los electrodos [Godschalk y Lageman (2004)] y los jales provenientes de los residuos mineros pueden utilizarse como matriz sólida para llevar a cabo la remediación.

Para el caso del bioventeo se muestran valores positivos de remoción de contaminantes, lo cual indica que es una buena opción para mineralizar los hidrocarburos. Lamentablemente no muestra una gran efectividad a comparación de otros métodos biológicos, tal como la bioestimulación, lo cual es lógico debido a que manipula otros factores además de los nutrientes y la cantidad de oxígeno, como lo son la temperatura y el pH del suelo.

Aun así, no se puede descartar el método en caso de que la inversión estimada para limpiar el suelo no sea muy elevada. Como se ha mostrado, puede ser adecuado combinar técnicas para obtener etapas de limpieza graduales, complementando aspectos no alcanzados por otras tecnologías.

A pesar de que la oxidación química, la electroremediación y el bioventeo no sean métodos utilizados en México, se ha demostrado en estos artículos que el Drenaje Ácido bien puede ser tratado con alguna de estas técnicas o usado como agente intermedio para limpiar otro elemento.

Ahora bien, analizando la dirección del flujo del agua subterránea que se encuentra cerca de cualquier operación minera, puede aplicarse aguas abajo la electroremediación para recuperar los metales pesados procedentes del drenaje ácido de mina, el cual aumentó su presencia debido a las obras abiertas tanto en operaciones subterráneas como a cielo abierto. Para este ejemplo o en caso de existir algún tipo de fuga de concentrado o reactivo de una planta de beneficio, puede implementarse una barrera electrocinética que sirva como muro protector para frenar el avance de los compuestos iónicos sin interferir en el flujo natural del agua, experimento similar que fue planteado para detener la movilización de iones radioactivos de la planta de Fukushima, Japón. [Lageman R. (2014)]

En sitios donde haya evidencia de una propagación de jales causada por un cierre no planeado adecuadamente, la electroremediación puede mejorar las condiciones del suelo contaminado evitando que los seres vivos se vean afectados a tal punto de dañar incluso a las comunidades cercanas.

Considero que un punto particularmente importante en que la remediación electrocinética se puede enfocar es en los jales procedentes de minas antiguas, que si bien pueden contener leyes bajas de metales que económicamente no convenian



recuperarlos en el tiempo en que se explotaba la mina, estos se pueden disolver mediante condiciones atmosféricas como la humedad y la lluvia, los cuales han cambiado a través de los años. Recuperar los metales pesados y disponerlos adecuadamente reduciría el riesgo de que estos entren en contacto con los seres vivos.

La oxidación química posee la ventaja de aplicarse en las zonas circundantes a los talleres de mantenimiento ubicados fuera de las minas y de las plantas metalúrgicas donde la presencia de distintos hidrocarburos es común. Esta técnica puede implementarse ocasionalmente para reducir la presencia de aceites, diesel, gasolinas y otros compuestos indispensables para operar las máquinas y equipos usados en las distintas operaciones unitarias, con el objetivo de evitar la propagación de estos contaminantes fuera del área.

La parte donde pienso que se puede desarrollar una mayor investigación es en el aprovechamiento del DAM para tratar las aguas residuales por medio del Reactivo Fenton ya que la misma naturaleza del drenaje ácido proporciona las características necesarias para provocar la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas negras. Se utilizaría un residuo para tratar una problemática ambiental. Además, combinado con la electrorremediación, se pueden remover tanto los componentes orgánicos como los metales pesados arrastrados durante el movimiento natural del agua.

En el caso del bioventeo, desde mi punto de vista no encuentro una aplicación directa en la industria minera debido a que es una técnica de remediación *on-site*, es decir, debe extraerse el suelo para poder tratarlo. Considero que funciona como una técnica de limpieza para sitios contaminados previamente, caso contrario con la oxidación química y la electrorremediación que pueden operar al mismo tiempo que la explotación para mantener bajo el nivel de propagación de contaminantes.

Sin embargo, es importante mencionar que la variante conocida como bioventeo anaeróbico (que dado el modo en que trabaja se puede catalogar como una técnica de bioaumentación) es ideal para precipitar metales pesados provenientes del DAM. Identificando el tipo de bacterias reductoras de sulfatos, se les puede modificar el entorno donde habitan para favorecer su existencia y de este modo sean capaces de disminuir la toxicidad del flujo. Este método podría implementarse en operaciones abandonadas y/o cerradas para que de modo natural puedan atenuar el drenaje ácido que aumentó con la presencia de la minería.

El trabajo del ingeniero se enfoca en conocer el entorno natural y combinar todos sus conocimientos matemáticos, físicos y químicos para obtener recursos indispensables en el desarrollo del hombre, siempre innovando los procesos existentes o creando nuevos, dependiendo de las necesidades. La restauración del medio ambiente también debería ser una prioridad por explorar y explotar, actualizándose en los procesos que se implementan a nivel internacional para aplicarlos paulatinamente en las etapas finales de los proyectos en los que se encuentren a cargo.



Referencias

1. Academic. (s.f.). **Sustrato**. Consultado en marzo 2022. Recuperado de: <https://es-academic.com/dic.nsf/eswiki/1117676>
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (1999). **ToxFAQs™ - Hidrocarburos totales de petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons)**. Consultado en marzo de 2022. Recuperado de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.html
3. Ahmadpour, P., et.al. (2014). **Phytoremediation of Heavy Metals: A Green Technology. Heavy metal contamination of water and soil-Analysis, Assessment, and Remediation Strategies**. New Jersey y Toronto: Apple Academic Press, Inc.
4. BIOPLAT (6 de marzo del 2014). **Biomasa – La energía de la naturaleza**. [Archivo de video]. Recuperado de: <https://www.youtube.com/watch?v=s6OjgzC8IBQ>
5. Chemical Safety Facts. (2022). **Surfactantes**. Consultado en marzo 2022. Recuperado de: <https://es.chemicalsafetyfacts.org/es/surfactantes/>
6. Cortinas C. (2002). **Gestión de residuos peligrosos**. Programa Universitario de Medio Ambiente. UNAM. Cap. 12 – 14.
7. De La Rosa, D. (2007). **Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación de campo**. Vol. 23. Núm. 3. Consultado en marzo del 2021. Disponible en: <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/21640>
8. EPA. (2022). **"Comparing Industry Sectors"**. Consultado en: mayo 2022. Disponible en: <https://www.epa.gov/trinationalanalysis/comparing-industry-sectors>
9. EPA. (2020). **Electrokinetic-Enhanced Remediation**. Recuperado de: <https://frtr.gov/matrix/Electrokinetic-Enhanced-Remediation/>
10. EPA. (2020). **In Situ Chemical Oxidation**. Recuperado de: <https://frtr.gov/matrix/In-Situ-Chemical-Oxidation/>
11. EPA. (2020). **Bioventing**. Recuperado de: <https://frtr.gov/matrix/Bioventing/>
12. EPA. **"Factors to Consider When Using Toxics Release Inventory Data"**. Consultado en: mayo 2022. Disponible en: <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/factors-consider-when-using-toxics-release-inventory-data>
13. Eslami E., Joodat A. (2018). **Bioremediation of oil and heavy metal contaminated soil in construction sites: a case study of using bioventing-biosparging and phytoextraction techniques**. Documento PDF. Consultado el 5 de mayo del 2021. Recuperado de: <https://arxiv.org/abs/1806.03717>



14. Federal Remediation Technologies Roundtable. (2020). **Bioventing**. Consultado en abril de 2021. Recuperado de: <https://frtr.gov/matrix/Bioventing/#Resources>
15. Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). (s.f.). **Bioventing. In Situ Soil Remediation Technology**. Consultado en marzo de 2021. Recuperado de: https://frtr.gov/matrix2/section4/4_1.html
16. García L. (2005). **Efecto del uso de agregados orgánicos e inorgánicos en la biorremediación de hidrocarburos del petróleo en suelo intemperizado aplicando bioventeo**. Tesis para grado de maestría. Tecnológico de Monterrey: México. Consultado en mayo del 2021. Recuperado de: <https://repositorio.tec.mx/handle/11285/572445>
17. Gargione M. (2020). **Il bioventing: una tecnologia che usa i microrganismi per degradare gli inquinamenti nei terreni contaminati da idrocarburi**. Authorea. Consultado en abril del 2021. Recuperado de: https://www.authorea.com/doi/full/10.22541/au.159318794.42376038#OSTERR_EICHERCUNHA_2004
18. Godschalk M., Lageman R. (2004). **Electrokinetic biofence, remediation of VOCs with solar energy and bacteria**. Elsevier. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.07.013>
19. Hernández L., Vargas M., Reyes V. (2011). **Electrorremediación de suelos arenosos contaminados por Pb, Cd y As provenientes de residuos mineros, utilizando agua y ácido acético como electrolitos**. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/productos/2463/>
20. Hurtado, S. (s.f.). **Diseño básico de una planta de desorción térmica para tratamiento de suelos contaminados**. Memoria del Proyecto. Documento 4. Consultado en: febrero del 2022. Disponible en: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/20229/direccion/2.+Memoria+d+el+Proyecto%252F>
21. Induanalisis. (2019). **DBO y DQO**. Consultado en marzo 2022. Retomado de: https://www.induanalisis.com/publicacion/detalle/dbo_y_dqo_31
22. Ifeanyi A., Yusuf I. (2021). **Wastewater and Bioventing Treatment Systems for Acid Mine Drainage–Contaminated Soil**, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 30:5, 518-531. Consultado en abril del 2021. DOI: [10.1080/15320383.2020.1863909](https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1863909)
23. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2007). **Tecnologías de remediación**. SEMARNAT. Consultado en abril del 2021. Recuperado de: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/372/tecnolog.html>
24. Kuppusamy, S., Raju, N. (2020). **Total petroleum hydrocarbons**. Capítulo 9. Documento PDF. Springer: Países bajos. Consultado en mayo de 2021. Recuperado de: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-24035-6>
25. Lageman R. (s.f.). **Electrokinetic fences against sea water intrusion**. Lambda Consulting. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <https://www.lambdaconsult.com/downloads/ekfences-seawater.pdf>



26. Lageman R. (2014). **Preliminary assesment of the application of an electrokinetic ring fence por the removal of radionuclides from groundwater at Fukushima Daiichi nuclear power plant**. Lambda Consulting. Consultado en junio de 2021. Recuperado de: <https://www.lambdaconsult.com/downloads/fukushima%20proposal.pdf>
27. Life SEKRET [Life Sekret] (23 de febrero del 2016). **Secret – La bonifica elettrocinetica di sedimenti marini**. [Estado de facebook]. Recuperado de: <https://www.facebook.com/Life-Sekret-275792492605031/videos/487590714758540/>
28. Litoclean. (s.f.). **Oxidación química In-Situ**. España. Consultado en abril del 2021. Recuperado de: <https://www.litoclean.es/descontaminacion-de-suelos/oxidacion-quimica/#:~:text=La%20Oxidaci%C3%B3n%20Qu%C3%ADmica%20in%2Dsitu,en%20otros%20subproductos%20menos%20t%C3%B3xicos.&text=Es%20una%20t%C3%A9cnica%20que%20se,suelo%20ni%20extraer%20agua%20subterr%C3%A1nea.>
29. Maha, T., Lian-Shin L. (2020). **Iron recovery from acid mine drainage sludge as Fenton source for municipal wastewater treatment**. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Consultado en abril del 2021. Recuperado de: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1734196>
30. Maroto E., Rogel J. (2018). **Aplicación de sistemas de biorremediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos**. Documento PDF. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: https://www.academia.edu/39332054/APLICACION%20DE%20SISTEMAS%20DE%20BIORREMEDIACION%20DE%20SUELOS%20Y%20AGUAS%20CONTAMINADAS%20POR%20HIDROCARBUROS?auto=citations&from=cover_page
31. Mejía G. (2006). **Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos**. Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia. Recuperado de: <https://revistas.ces.edu.co/index.php/mvz/article/view/210>
32. National Human Genome Research Institute [NHGRI]. (2022). **Expresión Génica**. Consultado en agosto del 2022. Recuperado de: <https://www.genome.gov/es/genetics-glossary/Expresion-genica>
33. Nagpal S. (2000). **Microbial Sulphate Reduction in a Liquid-Solid Fluidised Bed Reactor**. Biotechnology and Bioengineering. Vol 70.
34. Regensis. (2021). **Casos de estudio**. Consultado en mayo del 2021. Recuperado de: https://regensis.com/eur/case-studies/?fwp_products=orc-a-gb
35. Regensis. (2021). **ORC Advanced**. Consultado en mayo del 2021. Recuperado de: https://regensis.com/wp-content/uploads/2019/02/SS19_01_ORC-Pellets_EN.pdf
36. Regensis. (2021). **Productos de remediación**. Consultado en mayo del 2021. Recuperado de: <https://regensis.com/es/productos-reactivos-remediacion/>



37. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR). (s.f.). **Policlorobifenilos**. Consultado en marzo 2022. Recuperado de: <https://prtr-es.es/Policlorobifenilos-PCB,15637,11,2007.html>
38. Robles, I., Serrano, T., et. al. (2014). **Influence of EDTA on the Electrochemical Removal of Mercury (II) in Soil from San Joaquín, Querétaro, México**. Journal of the Mexican Chemical Society. Consultado en marzo de 2022. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2014000300011&lng=es&tlng=en.
39. Rubio A., et.al. (2014). **Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico**. Ingeniería y Competitividad. Vol. 16. Consultado en mayo 2022. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-30332014000200019&lang=es
40. Somorjai, A., Li, Y. (2010). **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. John Wiley and Sons. Recuperado de: https://books.google.com.mx/books?id=E7AfDCyfiNYC&pg=PA375&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
41. Villen M., et. Al. (2020). **Remediación electrocinética de un suelo real contaminado con plomo asistida con la adición de un agente complejante**. Quím. Nova. Vol.43. No.8. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170585>
42. Xie N., Chen Z., Wang H., You C. (2021). **Activated carbon couple with citric acid in enhancing the remediation of Pb-Contaminates soil by electrokinetic method**. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127433>
43. Yaulema F., et.al. (2019). **Electrorremediación de cadmio y níquel de pasivos ambientales de suelo contaminado por derrames de petróleo**. Perfiles. Número 21. Vol.1. Consultado en junio del 2021. Recuperado de: <http://ceaa.esPOCH.edu.ec:8080/revista.perfiles/faces/Articulos/Perfiles21Art4.pdf>
44. Yong, R. N. y Mulligan, C. N. (2019). **Natural and enhanced attenuation of contaminants in soil**. EE. UU: CRC Press.

