



DIRECCIÓN GENERAL DEL CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIÓN AMBIENTAL

Dirección de Investigación en Residuos y Proyectos Regionales

PRIMER INFORME DEL PROYECTO: EVALUACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS CON METALES

J. Antonio Velasco Trejo

D. Alejandro de la Rosa Pérez

Gustavo Solórzano Ochoa

Tania L. Volke Sepúlveda (responsable del proyecto)

Diciembre, 2004

CONTENIDO

RESUMEN EJECUTIVO	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. <i>La contaminación de suelos por metales pesados en México.....</i>	<i>3</i>
2.2. <i>Antecedentes de la región de estudio: Tlaquiltenango, Morelos</i>	<i>4</i>
2.2.1. <i>El Estado de Morelos.....</i>	<i>4</i>
2.2.2. <i>Datos geológicos del estado</i>	<i>4</i>
2.2.3. <i>Antecedentes de la zona de estudio</i>	<i>6</i>
2.3. <i>Tecnologías para el tratamiento de suelos contaminados con metales.....</i>	<i>7</i>
2.3.1. <i>Tratamientos fisicoquímicos.....</i>	<i>9</i>
2.3.2. <i>Tratamientos biológicos (biorremediación).....</i>	<i>12</i>
3. JUSTIFICACIÓN.....	15
4. OBJETIVOS.....	15
4.1. Objetivo general.....	15
4.2. <i>Objetivos específicos</i>	<i>15</i>
5. SELECCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO Y TECNOLOGÍAS	16
6. MÉTODOS Y MATERIALES.....	16
6.1. <i>Reconocimiento del sitio y muestreo.....</i>	<i>16</i>
6.2. <i>Preparación de la muestra.....</i>	<i>17</i>
6.3. <i>Métodos analíticos.....</i>	<i>17</i>
6.3.1. <i>Caracterización fisicoquímica</i>	<i>17</i>
6.3.2. <i>Caracterización química</i>	<i>18</i>
6.3.3. <i>Evaluación de otras variables importantes</i>	<i>19</i>
6.4. <i>Sistemas experimentales para la evaluación de tratamientos.....</i>	<i>20</i>
6.4.1. <i>Separación física.....</i>	<i>20</i>
6.4.2. <i>Lavado de suelos.....</i>	<i>20</i>
6.4.3. <i>Remediación electrocinética (electrorremediación).....</i>	<i>21</i>
6.4.4. <i>Solidificación/Estabilización.....</i>	<i>21</i>
6.4.5. <i>Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras.....</i>	<i>22</i>
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
7.1. <i>Descripción del sitio de estudio</i>	<i>24</i>
7.2. <i>Caracterización fisicoquímica.....</i>	<i>26</i>
7.3. <i>Caracterización química.....</i>	<i>27</i>
7.4. <i>Evaluación de tratamientos de remediación.....</i>	<i>30</i>
7.4.1. <i>Separación física.....</i>	<i>30</i>
7.4.2. <i>Lavado de suelos.....</i>	<i>31</i>
7.4.3. <i>Remediación electrocinética.....</i>	<i>34</i>
7.4.4. <i>Solidificación/Estabilización.....</i>	<i>35</i>
7.4.5. <i>Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras.....</i>	<i>37</i>
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	41
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

RESUMEN EJECUTIVO

En el presente documento se describen los resultados obtenidos de la caracterización de residuos mineros (jales) de una mina abandonada, ubicada en el municipio de Tlaquiltenango, Morelos, en donde se benefició principalmente Ag, Pb y Zn, del siglo XVI hasta 1988. Se presentan también resultados derivados de seis meses de experimentación, realizados para comparar cinco técnicas para el tratamiento del material contaminado con metales: (i) separación física; (ii) lavado; (iii) electrocinética; (iv) solidificación/estabilización; y, (v) tratamiento en un biorreactor.

La muestra de jal, se acondicionó y caracterizó en cuanto a la distribución por tamaño de partícula, características fisicoquímicas y concentración total y soluble (lixiviable) de metales. El material tuvo un patrón de distribución por tamaño de partícula, observándose que la fracción menor a 45 μm fue predominante (44.2%) y la que contiene la mayor concentración de los metales analizados. La muestra presentó un pH de 8.20, una capacidad de intercambio catiónico de 30.1 $\text{Cmol}^{(+)}/\text{kg}$, y una densidad aparente de 1.33 g/cm^3 ; asimismo, se detectaron altas concentraciones totales de Pb de 2298 mg/kg y de As de 139 mg/kg . A pesar de las altas concentraciones totales de estos elementos, además de las de Cd y V, no se detectaron cantidades significativas en los lixiviados, obtenidos por dos métodos diferentes (solución ácida y agua meteórica).

A través de un balance metalúrgico (Sección 7.4.1), se determinó que el As, Cd, Cr, Ni, Pb y V, prevalecen en las partículas menores a 45 μm , lo cual indica la factibilidad de la separación física como alternativa para pre-tratar el material, ya que eliminando esta fracción, la concentración de dichos elementos se reduce en la fracción restante y se concentran los metales en un volumen menor de material. En la Sección 7.4.2, se muestran los resultados del lavado de jales, de donde se determinó que un incremento en el tiempo del tratamiento, por arriba de 4 h., no mejora significativamente la extracción de Pb por acción de tres diferentes soluciones (EDTA, HCl y ácido cítrico). Se encontró que con una solución 0.1 M de EDTA se obtiene la mayor eficiencia de remoción de Pb (79%), seguida por la de HCl 1.0 M (70%) y por la de ácido cítrico 0.1 M (57%). Del estudio preliminar de remediación electrocinética (Sección 7.4.3), se determinó que utilizando una intensidad de corriente de $7.14 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$, electrodos de titanio recubiertos de óxido de rutenio, y agua como solución electrolítica, es posible remover hasta $\sim 0.16 \text{ mg}/\text{L}$ de plomo en la solución contenida en el compartimiento catódico. En la Sección 7.4.4 se presentan los resultados obtenidos del tratamiento de Solidificación/Estabilización, los cuales indicaron que el tratamiento con cemento Pórtland tipo I, en proporción de 30% (96 h. de fraguado), es un método adecuado para estabilizar el Pb contenido en este tipo de jales. En cuanto a la evaluación del tratamiento por bacterias sulfato-reductoras (Sección 7.4.5), el biorreactor se operó estable y continuamente durante 180 días, obteniendo las siguientes eficiencias: (i) $\sim 70\%$ en el consumo de sulfato; (ii) $\sim 75\%$ en la producción de PbS ; (iii) $\sim 98.4\%$ de remoción de Pb soluble.

Finalmente, se presentan las principales conclusiones y recomendaciones preliminares derivadas de la primera fase del presente proyecto: (i) por las condiciones específicas del sitio y por las del material estudiado, puede sugerirse que estos jales no implican un riesgo ambiental en el sitio; (ii) lo anterior, deberá demostrarse a través de estudios con los suelos y sedimentos de la zona, así como con estudios metalúrgicos que serán desarrollados por el Consejo de Recursos Minerales (COREMI), en el marco de un acuerdo de colaboración CENICA-COREMI.

1. INTRODUCCIÓN

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

Un ejemplo de lo anterior se encuentra en el estado de Morelos en donde, por varias décadas, se explotó principalmente Ag, Pb y Zn. Los distritos mineros más explotados en el estado, por sus contenidos de minerales metálicos, se ubican en el municipio de Tlaquiltenango. Durante los siglos XVIII y XIX, en la región se explotaron alrededor de seis minas, de manera intermitente. En los años 50, la compañía "Exploradora de Minas S.A." explotó cuatro minas de la zona. Posteriormente, entre 1976 y 1988, la compañía "Rosario de México, S.A." explotó otras minas de la región, obteniendo principalmente plata y plomo. Todas estas minas, actualmente no están en operación y su localización las ubica dentro de una zona clasificada como *Reserva de la Biosfera*, por lo que es difícil que vuelvan a ser explotadas. Un ejemplo más particular de esta problemática, se encuentra en la comunidad de Huautla, en donde, además de la riqueza natural en minerales azufrados de Pb y Ag en la zona, como consecuencia de la actividad minera, se estima que existen alrededor de 780 mil toneladas de residuos (SEMARNAP, 2000), en los cuales el principal contaminante es el plomo, además de otra cantidad de material no procesado rico en Pb, Cd y Mn. Estos materiales se encuentran dispuestos a la intemperie y al borde de una serie de pequeños arroyos que forman el *Arroyo Grande* que desemboca en el Río Amacuzac. Con base en lo anterior, en el presente estudio se planteó el objetivo de realizar un diagnóstico acerca del estado actual de un sitio contaminado con residuos mineros, en la localidad de Huautla, Morelos, así como comparar varias alternativas tecnológicas para la remediación de dicho sitio.

En el documento se presentan algunos antecedentes referentes al tipo de depósitos minerales y principales actividades mineras en la región de estudio, y se describen algunas de las tecnologías de remediación más comunes para el tratamiento de suelos contaminados con metales. Asimismo, se describen las actividades de muestreo y las técnicas analíticas empleadas para la caracterización de las muestras, así como para la evaluación de la eficiencia de las tecnologías seleccionadas. En la Sección de Resultados y Discusión, se muestran y discuten los resultados experimentales obtenidos de: (i) la caracterización química y fisicoquímica de los jales y sus lixiviados; (ii) las eficiencias de remoción de plomo, obtenidas a través de la separación física, el lavado y la electroremediación de los jales; (iii) las eficiencias de estabilización de plomo obtenidas por medio de la solidificación/estabilización del material con cemento, así como por la precipitación del plomo, en forma de sulfuro, por la reducción biológica de sulfato en un biorreactor.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. La contaminación de suelos por metales pesados en México

Debido al desarrollo industrial de la minería en nuestro país y a la falta de normatividad sobre sus residuos, esta industria ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país. El beneficio de minerales, como parte de las actividades de la minería metálica (la mayoritaria en México), provoca problemas como la producción de sulfatos y residuos ácidos o de metales pesados. En la minería no metálica, por su parte, los impactos negativos se relacionan con el hecho de que se realiza a cielo abierto, generando residuos, contaminación por polvos y ruido, pérdida de la capa orgánica y de la cubierta vegetal, entre otros.

El impacto ambiental causado por la contaminación por metales, depende de la capacidad de acomplejamiento de estos con el suelo y agua, así como de las condiciones fisicoquímicas y biológicas del entorno, los cuales pueden cambiar el estado de oxidación de los metales. El cambio de estado de oxidación y el pH pueden incrementar o disminuir el riesgo potencial de biodisponibilidad de un metal en el suelo (USEPA, 2001). En el caso particular de los suelos, si los metales se encuentran biodisponibles, pueden afectar la fertilidad y/o uso posterior de los mismos, mientras que en el caso de cuerpos de agua, pueden afectar seriamente el uso para el consumo humano.

Los metales pesados se definen como aquellos elementos que tienen una densidad mayor de 5 g/cm³ en su forma elemental. Estos están conformados por 38 elementos, pero generalmente son 12 los utilizados más comúnmente y descargados, como parte de una serie de residuos, al medio ambiente: Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn y Zn (US EPA, 1997). Dos de los contaminantes encontrados con más frecuencia en las zonas mineras del país son el arsénico y el plomo, junto con el cadmio en algunas de ellas (SEMARNAP, 2000). Actualmente, el número de sitios contaminados como consecuencia de esta actividad, aún en las estimaciones más conservadoras, asciende a varios miles cuyo riesgo potencial es desconocido (SEMARNAT, 2002). En la Tabla 1 se presenta información acerca de los estados de la República en los que se han identificado sitios contaminados con algún tipo de residuo de la industria minera.

Tabla 1. Sitios abandonados e ilegales, contaminados con residuos peligrosos generados por la industria minera, 1997

Estado ^a	Principales residuos provenientes de actividades mineras ^b	No. de sitios
Baja California	Metales pesados, polvo de fundición	8
Baja California Sur	Jales, escorias de fundición	2
Coahuila	Metales pesados, jales	15
Guanajuato	Metales pesados, escorias de fundición	10
Hidalgo	Escorias de fundición	6
Jalisco	Tierras de blanqueo, residuos de baterías	7
México	Escorias de fundición	10
Nayarit	Jales	5

Estado ^a	Principales residuos provenientes de actividades mineras ^b	No. de sitios
Nuevo León	Escorias de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, cianuros	22
San Luis Potosí	Escorias de fundición, níquel	10
Tamaulipas	Escorias de fundición	8
Veracruz	Azufre	8
Zacatecas	Jales, metales pesados	9

^a Solamente se mencionan los estados en los que se han identificado sitios contaminados con residuos mineros

^b Solamente se mencionan los residuos generados por la industria minera

Fuente: Semarnap/PROFEPA, *Informe Trienal, 1995-1997*, México, 1998.

En algunos de los sitios arriba mencionados se han llevado a cabo acciones de control y/o correctivas (remediación) para disminuir la contaminación. Sin embargo, en algunos casos, dichas acciones resultan insuficientes o inadecuadas por lo que aún existe un riesgo latente sobre la población y/o el medio ambiente. Algunos otros ejemplos de casos de contaminación por metales en México, son: (i) plomo en Torreón, Coahuila; (ii) cromo en Tultitlán, Estado de México; (iii) jales mineros (conteniendo diferentes metales) en una gran cantidad de distritos mineros en diferentes estados de la República, como son Baja California Sur, Coahuila, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Nayarit, Nuevo León, San Luis Potosí, Sonora, Tamaulipas y Zacatecas, entre algunos otros. Dentro de estos sitios contaminados por metales, se encuentran varias regiones mineras abandonadas en el estado de Morelos. Una de ellas, es la mina “del Rosario”, ubicada en el municipio de Tlaquiltenango. Este sitio se seleccionó como sitio de estudio para este proyecto debido a diversas razones que se describen en las siguientes secciones.

2.2. Antecedentes de la región de estudio: Tlaquiltenango, Morelos

2.2.1. El Estado de Morelos

El estado de Morelos tiene una superficie territorial de 4 941.2 km², cuenta con 33 municipios y representa el 0.2% de la superficie del país, sus coordenadas geográficas son: al norte 19°08', al sur 18°20' de latitud norte; al este 98°38', al oeste 99°30' de longitud oeste. El estado colinda al norte con México y el Distrito Federal; al este con México y Puebla; al sur con Puebla y Guerrero; al oeste con Guerrero y México (Figura 1) (INEGI, 2004).

2.2.2. Datos geológicos del estado

En el estado de Morelos existen solamente afloramientos de rocas ígneas y sedimentarias. Las rocas volcánicas son las más jóvenes y las más abundantes. Las estructuras geológicas más notables son las constituidas por los aparatos volcánicos y sus grandes espesores de lava. Morelos queda comprendido dentro de dos provincias geológicas: la del Eje Neovolcánico y la de la Sierra Madre del Sur (Fig. 1).

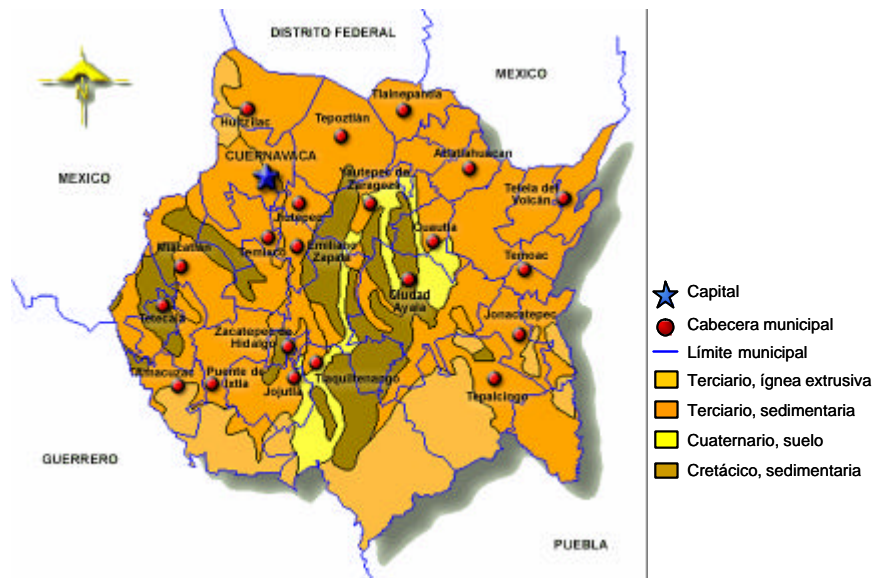


Figura 1. Tipos de rocas y su distribución en el estado de Morelos. Fuente: INEGI, 2004

Eje Neovolcánico

Esta provincia cubre la mayor parte del estado, desde el norte al sureste. Limita al sur y occidente con la cuenca del Balsas, una subprovincia de la Sierra Madre del Sur. Las rocas más antiguas en el Eje Neovolcánico dentro del estado, son rocas ígneas extrusivas de composición intermedia (andesitas), y afloran al oeste de Huitzilac. Sobreyaciendo a las rocas intermedias, afloran rocas sedimentarias clásticas (areniscas-conglomerado), así como un complejo volcánico constituido por diferentes tipos de rocas ígneas, como riolitas, tobas, brechas volcánicas y basaltos.

En esta provincia se realiza la única explotación de minerales metálicos que existe en el estado, específicamente en la población de Huautla, en donde se obtienen sulfuros de plata y plomo. El yacimiento de la zona es de origen hidrotermal y se presenta en forma de vetas que arman en rocas andesíticas terciarias. Las vetas tienen longitudes de aproximadamente 900 por 1 m de espesor. Los materiales volcánicos que abundan en esta provincia son, en su mayoría, susceptibles de aprovechamiento y suelen utilizarse como material de construcción (tezontle) (INEGI, 2004).

Sierra Madre del Sur

Esta provincia cubre la porción central y suroeste del estado y limita al norte y oriente con el Eje Neovolcánico. En esta provincia afloran las rocas más antiguas de Morelos, que corresponden al Cretácico Inferior y litológicamente se clasifican como calizas de ambiente marino. Del Cenozoico afloran tanto rocas sedimentarias clásticas como rocas volcánicas que cubren discordantemente a las del Cretácico. Son característicos de esta provincia algunos hundimientos de zonas cavernosas (*dolinas*), debidos a la disolución de las rocas calcáreas.

En esta provincia han prosperado varias industrias que se dedican a la explotación de las rocas carbonatadas, utilizadas como materia prima en la fabricación de cemento y calhidra, como

material de construcción para mampostería y acabados y, en algunas partes, como balasto de las vías férreas. Las rocas sedimentarias (arenisca-conglomerado) se explotan en afloramientos cercanos a Cuernavaca (INEGI, 2004).

2.2.3. Antecedentes de la zona de estudio

El poblado de Huautla se encuentra en el sureste del estado de Morelos, sus coordenadas geográficas son: 18° 25' 24" de latitud N y 99° 01' 44" de longitud W. Esta comunidad se localiza dentro del municipio de Tlaquiltenango, que colinda al oeste y suroeste con el estado de Guerrero, y con Puebla al este y sureste. Este municipio es el mas grande del estado, con una superficie territorial de 467.7 km², y su población en el año 2000 era de 29 958 habitantes, su temperatura media anual es de 18°C y su precipitación pluvial anual es de 910 mm (INEGI, 2004).

Huautla ha representado para el municipio de Tlaquiltenango uno de las comunidades más importantes debido a la explotación minera, principalmente de plata, plomo y zinc, desde el siglo XVI hasta 1988. Sin embargo, debido a su ubicación dentro del eje Neovolcánico (sierra volcánica de laderas escarpadas), la sierra de Huautla se decretó como reserva de la biósfera en 1999. Esta reserva protege cerca de 59 000 hectáreas de selva baja caducifolia, ecosistema que cuenta con una gran biodiversidad de flora y fauna (Morelos, 2004). La sierra de Huautla posee principalmente cuatro tipos de suelo entre los que domina el *feozem háplico*, que tiene una capa superficial oscura, suave y rica en materia orgánica y nutrientes. Se presentan también *litosoles* y, en menor proporción, *regosoles eútricos* y *vertisoles pélicos* (INEGI, 2004).

Actividad minera

Durante los siglos XVIII y XIX se explotaron en la región, de manera intermitente, las minas San Francisco, Santa Ana, Plomosa, Reforma, Ánimas y San Esteban, deteniendo su actividad en 1918. En 1920 la compañía francesa Santiago y Anexas S.A., instaló una planta con capacidad de 75 ton/día. En 1950, la Compañía Exploradora de Minas S.A. explotó las minas Tlalchichilpa, Santiago, Peregrina y Nueva Peregrina. Entre 1976 y 1988, la Compañía Rosario de México, S.A. explotó otras minas de la zona, obteniendo un tonelaje de 140 a 190 por día de sulfuros de Ag y Pb, con leyes de cabeza de 170 gr/ton y 0.5%, respectivamente. Las minas dejaron de explotarse en 1993 y actualmente no existen indicios de que vuelvan a ser explotadas (COREMI, 1992).

Problemática

Debido a la riqueza natural de minerales azufrados de Pb y Ag en la zona, así como a su posterior explotación minera, en la comunidad de Huautla, se han identificado grandes cantidades de residuos (colas de flotación) y de material no procesado rico en Pb, Cd y Mn solubles. Estos materiales se encuentran dispuestos a la intemperie y al borde del *Arroyo Chico*, el cual se junta con los arroyos (de temporal) *Juchitlán*, *Salitre* y *Atlipa*, para formar el *Arroyo Grande* que desemboca en el *Río Amacuzac* (Fig. 2). La lixiviación de estos metales hacia los cuerpos de agua cercanos y su transporte a otras regiones, tiene una gran probabilidad de ocurrir durante la temporada de lluvias. De acuerdo con la SEMARNAT (2004), la cantidad de residuos depositados en esta zona se estiman en 780 mil toneladas, en los cuales el principal contaminante es el plomo.

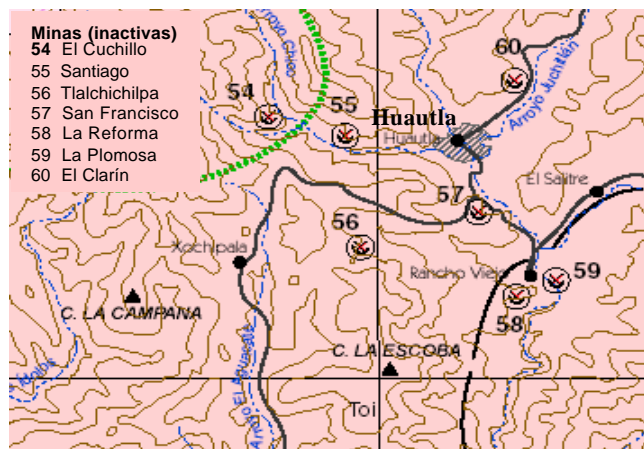


Figura 2. Zona de interés en el estado de Morelos. Detalle de la sección ($[99^{\circ}00' - 99^{\circ}06'$ Oeste] x $[18^{\circ}29' - 18^{\circ}23'$ Norte]). Fuente: COREMI 1992, *Mapa geológico de Morelos*.

2.3. Tecnologías para el tratamiento de suelos contaminados con metales

La remediación de sitios contaminados con metales, puede realizarse a través de métodos fisicoquímicos, térmicos y/o biológicos. Sin embargo, la efectividad de un método de remediación para un sitio contaminado con compuestos inorgánicos, depende del conocimiento de los factores hidrológicos y geológicos del sitio, de la solubilidad y especiación de los metales, de los procesos de atenuación e inmovilización y de la medida en que éstos puedan migrar en el suelo. Por otra parte, el costo y el tiempo de la remediación de un sitio son también factores a considerar para elegir un método de tratamiento para un contaminante y un sitio en particular.

En los Estados Unidos, a partir de 1986, hubo un incremento significativo en el tratamiento de suelos contaminados. Sin embargo, hasta el momento, existen pocas alternativas comerciales para tratar metales en suelos, especialmente *in situ*. Uno de los tratamientos más frecuentemente seleccionado en el programa "Superfund", ha sido la Solidificación/Estabilización (US EPA, 1997). Entre las tecnologías convencionales que se han usado para la limpieza de suelos contaminados con metales, se encuentran: la inmovilización (contención con el uso de barreras verticales u horizontales) la solidificación/estabilización [S/E] (vitrificación y microencapsulación), excavación y entierro, separación y concentración (lavado de suelos, inundación de suelos y pirometalurgia) y sistemas electrocinéticos (USEPA, 1997a; Prasad y Freitas, 2003). En la Tabla 2, se presenta un resumen de las tecnologías que han sido utilizadas para el tratamiento de suelos contaminados con metales, así como los resultados obtenidos y otros factores importantes para su selección.

Tabla 2. Matriz para la selección de tecnologías de tratamiento para compuestos inorgánicos en suelos, sedimentos y lodos.

Tecnología	Desarrollo	Uso	Costos	Fiabilidad	Tiempo	Función*
Tratamientos fisicoquímicos						
Separación electrocinética (i)	Completo	Limitado	Malo	Regular	Regular	E
Inundación (i)	Completo	Limitado	Regular	Regular	Regular	E
Lavado (e)	Completo	Limitado	Regular	Regular	Bueno	E
Solidificación/Estabilización (i, e)	Completo	Amplio	Bueno	Bueno	Bueno	I
Extracción química (e)	Completo	Amplio	Regular	Regular	Bueno	E/D
Reducción/oxidación química (e)	Completo	Amplio	Regular	Bueno	Bueno	E
Separación -magnética, física- (e)	Completo	Amplio	Regular	Regular	Bueno	E
Tratamientos biológicos						
Fitorremediación (i)	Completo	Regular	Bueno	Regular	Malo	E/I
Biorreactores (lixiviados o lodos)	Completo	Amplio	Bueno	Regular	Regular	E
Tratamientos térmicos						
Descontam. por gas caliente	Piloto	Regular	Bueno	Malo	Bueno	E
Incineración	Completo	Amplio	Malo	Malo	Bueno	E
Desorción térmica	Completo	Amplio	Regular	Malo	Bueno	E
Otros tratamientos						
Excavación y disposición	Bueno	Amplio	Bueno	Bueno	Bueno	E/I
Cubierta de los residuos	Bueno	Amplio		Bueno	Malo	E/I

* E: extracción; I: inmovilización; D: destrucción

NOTA: Las características específicas del sitio y del contaminante pueden limitar la aplicabilidad y efectividad de las tecnologías de tratamiento.

Fuente: USEPA, 1997^a

Actualmente existen en México alrededor de 85 empresas autorizadas, que ofrecen servicios de remediación para suelos contaminados con el uso de diferentes tipos de tecnologías. Desde 1997 las autoridades ambientales establecieron un programa para la verificación y acreditación de las empresas que ofrecen este servicio. Actualmente, para poder realizar un trabajo de remediación, es necesario contar con permisos específicos por parte de la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas (DGGIMAR) de la SEMARNAT. De acuerdo con datos proporcionados por esta Secretaría, en septiembre de 2002, todas las tecnologías que ofrecían las empresas autorizadas en ese momento, se enfocaban exclusivamente a la remediación de sitios contaminados con compuestos orgánicos (principalmente hidrocarburos). En ese año, de un total de 57 empresas autorizadas, ninguna ofrecía servicios para la remediación de suelos contaminados con metales (Volke y Velasco, 2002). En 2004, esta situación se mantiene, además de existir un gran vacío en cuanto a información confiable referente a eficiencias, costos, fiabilidad y usos de las tecnologías de remediación aplicables a este tipo de contaminantes.

2.3.1. Tratamientos fisicoquímicos

Este tipo de tratamientos, aprovecha las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Estas tecnologías generalmente son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en periodos cortos, en comparación con las tecnologías biológicas. Sin embargo, los costos pueden incrementarse cuando se utilizan técnicas de separación, en las que los contaminantes requieran tratamiento o disposición (Van Deuren *et al.*, 1997; Volke y Velasco, 2002). Las tecnologías fisicoquímicas incluyen tres estrategias básicas de acción sobre el contaminante: destrucción, extracción e inmovilización.

Entre las principales ventajas de los tratamientos fisicoquímicos, se encuentran: (i) efectivos en cuanto a costos; (ii) pueden realizarse en periodos cortos; (iii) el equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería. Algunas desventajas de estos tratamientos son: (i) los residuos generados por técnicas de separación deben tratarse o disponerse, lo que incrementa costos y necesidad de permisos; (ii) los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes, lo que implica la necesidad de sistemas de recuperación (Volke y Velasco, 2002).

Remediación electrocinética

El tratamiento electrocinético (remediación electrocinética o electro-remediación), es una tecnología emergente de remediación *in situ*, altamente efectivo en la remoción de metales pesados y compuestos orgánicos altamente solubles en agua (Ko *et al.*, 1992). La electro-remediación de un suelo, involucra la aplicación de una corriente directa de bajo voltaje o de un gradiente de potencial bajo a través de un electrodo positivo (ánodo) y uno negativo (cátodo) que se insertan en el suelo (Riser-Roberts, 1998).

Durante la aplicación de una corriente eléctrica, se crea un campo eléctrico entre los electrodos, en donde las sustancias solubles (contaminantes) tienden a migrar hacia uno de los electrodos, en función de sus cargas, polaridad y movilidad (Ko *et al.*, 2000). Dentro de los contaminantes que pueden tratarse por procesos electroquímicos, se encuentran: metales pesados (Pb, Hg, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr); especies radioactivas (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , Ur); aniones tóxicos (NO_3^- , SO_4^-); mezclas de contaminantes orgánicos/iónicos; hidrocarburos del petróleo; hidrocarburos halogenados; PAHs; BTEX; cianuros y explosivos (Van Cauwenberghe, 1997).

Inundación y lavado (percolación) de suelo

La inundación del suelo (*Soil Flushing*) *in situ* es una técnica que consiste en inundar al suelo contaminado con una solución acuosa, llevando los contaminantes hasta un sistema de extracción. Esta tecnología aplicada *ex situ*, se conoce como lavado de suelos (*Soil Washing*) (US EPA, 1996). El uso de ambas técnicas es recomendable para suelos arenosos, ya que éstos permiten el paso de la solución de lavado; esto, junto con las propiedades de ciertos aditivos (que pueden contaminar el agua subterránea) puede limitar la eficacia general del proceso (US EPA, 1997). El lavado de suelos, a diferencia de la inundación, puede concentrar los contaminantes en un volumen

menor de suelo, debido a la separación entre partículas finas y gruesas, ya que los contaminantes generalmente se encuentran sorbidos sobre las partículas mas finas (Freeman, 1998).

El tipo de solución a emplear para el lavado o inundación, depende de los contaminantes a tratar y de las características del sitio, y puede ser agua o agua con aditivos como ácidos, bases o agentes tensoactivos. Para extraer metales y contaminantes orgánicos, pueden emplearse soluciones ácidas. Las soluciones básicas se usan para tratar fenoles y algunos metales. Las soluciones tensoactivas son eficaces para retirar contaminantes oleosos (US EPA, 1996). En general, el lavado de suelos *ex situ* con ácidos fuertes para la extracción de metales puede variar entre 10 y 40 minutos, mientras que el proceso de inundación puede llevar horas o días (US EPA, 1997). Una vez que se realiza el tratamiento, los contaminantes quedan en la fase acuosa, por lo cual debe procederse a tratar esta solución por los métodos convencionales de tratamiento de agua.

Extracción química

La extracción química no destruye los contaminantes, sino que los separa de suelos, lodos y sedimentos, para así reducir el volumen del material a tratar. La tecnología utiliza un químico de extracción y difiere del lavado de suelos, que generalmente utiliza agua o agua con aditivos.

La extracción ácida (con ácido clorhídrico) puede utilizarse en el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados. El suelo contaminado debe tamizarse para remover sólidos gruesos y, posteriormente, se adiciona el HCl al suelo en una unidad de extracción. El tiempo de residencia del ácido, varía en función del tipo de suelo y del tipo y concentración de los contaminantes. Durante el proceso, el agente de extracción se bombea continuamente fuera del tanque de mezclado; cuando se completa la extracción, el suelo se transfiere a un sistema en el cual se enjuaga con agua para eliminar los metales y el ácido. De esta manera los metales se concentran en una forma potencialmente conveniente para su recuperación (Van Deuren *et al*, 1997).

Solidificación/estabilización (S/E)

La solidificación/estabilización es un proceso en el que el suelo contaminado se mezcla con aditivos para inmovilizar los contaminantes, disminuyendo o eliminando su lixiviación. La solidificación incluye técnicas que encapsulan (atrapan físicamente) al contaminante formando un material sólido, y no necesariamente involucra una interacción química entre el contaminante y los aditivos solidificantes. La estabilización limita la solubilidad o movilidad del contaminante, generalmente por la adición de materiales, como cemento Pórtland, cal o polímeros, que aseguren que los constituyentes peligrosos se mantengan en su forma menos móvil o tóxica (Sellers, 1999; US EPA, 2001).

Existen varias innovaciones de la tecnología, normalmente dirigidas hacia la encapsulación o inmovilización de los constituyentes peligrosos, entre los se incluyen: bituminización, cemento modificado con azufre, asfalto emulsificado, extrusión con polietileno, cemento Pórtland/puzolana, estabilización de lodos, fosfatos solubles y vitrificación/vidrio fundido.

Vitrificación (fusión de suelos)

La vitrificación es un proceso de S/E, ya que convierte los residuos a formas estructuralmente más estables, con un potencial reducido para la migración de contaminantes al medio ambiente. Usualmente ha sido aplicada para la inmovilización de muchos contaminantes inorgánicos. El proceso no requiere de la adición de reactivos e implica la fusión del suelo contaminado, por acción de temperaturas elevadas (1600 a 2000 °C), alcanzadas por el paso de una corriente eléctrica continua de alto voltaje, seguida por el rápido enfriamiento del material fundido que contiene los contaminantes incorporados en un producto vitrificado. El proceso se inicia utilizando una capa superficial de grafito y vidrio poroso, que sirven como ruta de encendido (Becerril y Navarrete, 1993).

Debido a las temperaturas utilizadas en el proceso, ningún contaminante orgánico permanece en el producto; de los contaminantes inorgánicos, unos se descomponen (cianuros), mientras otros se disuelven o reaccionan con el material fundido. El uso de suelo contaminado, como material para la fabricación de vidrio, ofrece ventajas como técnica de tratamiento, ya que se genera un producto con usos potenciales. Para la remediación de suelos, la vitrificación *in situ* ha sido probada a escala piloto; en los EE.UU., la tecnología se encuentra disponible comercialmente y se ha empleado con éxito en dos sitios, uno contaminado con metales (US EPA, 1997; Chandler *et al.*, 1997).

Algunos factores a considerar para el empleo de la tecnología son las emisiones al aire y la composición de los lixiviados del producto. Las emisiones gaseosas pueden capturarse y tratarse a través de campanas o de sistemas de recuperación para metales volátiles (Hg). Para el producto de la vitrificación *in situ*, las pruebas de lixiviación han demostrado que el vidrio es inerte. A pesar de los resultados de las pruebas, la acrecentada conciencia ambiental puede determinar que el producto sea utilizado en aplicaciones que limiten su distribución al público en general.

Separación

Los procesos de separación se utilizan para remover contaminantes concentrados en un suelo, para obtener fracciones relativamente limpias que pueden considerarse como suelo tratado. La separación *ex situ* puede realizarse por diferentes procesos: (i) por gravedad; (ii) física (ambos procesos bien desarrollados); y (iii) magnética, que es un proceso más novedoso aún en etapa de prueba (Van Deuren *et al.*, 1997).

a) Separación por gravedad

Es un proceso de separación sólido/líquido, que asume una diferencia de densidad entre fases. La eficiencia del proceso depende de la velocidad de sedimentación de los sólidos, que es función del tamaño y concentración de partículas, de la diferencia de densidad y de la viscosidad del fluido.

b) Separación física

El proceso de separación física o cribado, utiliza tamices con diferentes tamaños de malla para concentrar efectivamente los contaminantes en volúmenes menores. Se basa en el principio de que la mayoría de los contaminantes (orgánicos e inorgánicos) tiende a unirse, química o físicamente, a la fracción fina del suelo (arcillas). De esta manera, al separar las partículas finas de las

gruesas (arena y grava), es posible concentrar efectivamente los contaminantes en volúmenes menores de suelo que pueden ser tratados o dispuestos. Normalmente antes de una extracción química, se utilizan algunos pasos de separación física, para clasificar el suelo en fracciones gruesas y finas. La separación física también puede mejorar la extracción electrocinética separando las partículas con metales pesados (Van Deuren *et al*, 1997).

c) Separación magnética

Es utilizada para extraer partículas ligeramente magnéticas y radiactivas de matrices como agua, suelo o aire. El proceso opera pasando el fluido contaminado o lodo a través de un volumen que contiene algún material con matriz magnética, como fibra de acero.

2.3.2. Tratamientos biológicos (biorremediación)

El término *biorremediación* se utiliza para describir una variedad de sistemas que utilizan organismos vivos (plantas, hongos, bacterias, etc.) para degradar, transformar o remover compuestos orgánicos tóxicos a productos metabólicos inocuos o menos tóxicos. Esta estrategia depende de las actividades catabólicas de los organismos, y por consiguiente de su capacidad para utilizar los contaminantes como fuente de alimento y energía (Van Deuren *et al*, 1997). Este tipo de tratamientos son: (i) efectivos en cuanto a costos; (ii) tecnologías más benéficas para el ambiente; (iii) los contaminantes generalmente son destruidos; (iv) se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior. Sin embargo, entre sus desventajas destacan: (i) mayores tiempos de tratamiento; (ii) es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos; (iii) no pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano (Volke y Velasco, 2002).

Biorremediación microbiana

Dentro de la amplia diversidad microbiana, existen microorganismos resistentes y tolerantes a los metales. Los primeros, se caracterizan por poseer mecanismos de detoxificación codificados genéticamente, e inducidos por la presencia de un metal; los microorganismos tolerantes, son indiferentes a la presencia o ausencia de metal. Ambos tipos de microorganismos son de particular interés como captadores de metales en sitios contaminados, debido a que ambos pueden extraer los contaminantes de una matriz contaminada. Con base en estos mecanismos, las estrategias biológicas para la remoción o inmovilización de contaminantes inorgánicos presentes en una matriz como el suelo, pueden dividirse en: biosorción, biomineralización, biolixiviación, bio-transformación y quimiosorción (Volesky y Holan, 1995).

a) Biosorción

La *biosorción* es la separación pasiva de metales y metaloides por interacciones con material biológico vivo o muerto y es, hasta ahora, el acercamiento más práctico y ampliamente usado para la biorremediación de metales (Barkay y Schaefer, 2001). Implica mecanismos físico-químicos por los que las especies metálicas son sorbidas y/o acomplejadas en biomasa o

productos microbianos (Gadd, 2000). Los procesos de *biosorción* son, esencialmente, pseudo-procesos de intercambio iónico, en los cuales los iones metálicos son intercambiados hacia componentes de carga opuesta unidos a la biomasa o a una resina. En general, depende del pH del líquido y de las características químicas del metal (Eccles, 1999).

b) Biomineralización

La *biomineralización* o *precipitación microbiana* es la formación de precipitados metálicos insolubles por interacciones con productos del metabolismo microbiano. La *biomineralización* de metales y metaloides en forma de minerales de azufre, hidróxido, fosfato y carbonato, tiene aplicaciones potenciales para la biorremediación (Barkay y Schaefer, 2001). La *precipitación reductora* es un mecanismo por el cual, los microorganismos reducen la movilidad y toxicidad de un metal, a través de su reducción a un menor estado redox, ofreciendo aplicaciones potenciales para la biorremediación. Ciertos microorganismos anaerobios, durante su respiración, reducen formas metálicas oxidadas altamente solubles a formas elementales (reducidas) insolubles, dando como resultado la detoxificación y precipitación (Lovley y Coates, 1997; Barkay y Schaefer, 2001).

Un ejemplo de este tipo de sistema es el uso de bacterias sulfato reductoras (BSR), que utilizan una serie de sustratos orgánicos (etanol, acetato, butirato, celulosa, etc.) y SO_4^{2-} como aceptores de electrones. El sulfuro producido a partir de la reducción biológica de sulfatos juega el papel más importante en la inmovilización de sulfuros metálicos insolubles en sedimentos (Gadd, 2000).

c) Biolixiviación

La biorremediación de suelos contaminados con metales por lixiviación microbiana o *biolixiviación* es una tecnología relativamente nueva, simple y efectiva, utilizada para la extracción de metales a partir de minerales y/o concentrados que los contienen. La recuperación a partir de minerales de azufre o de hierro, se basa en la actividad de bacterias que oxidan hierro y azufre (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. thiooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*), las cuales convierten sulfuros metálicos insolubles (S^0) a sulfatos solubles y ácido sulfúrico (Bosecker, 2001). Esta disolución hace que los metales puedan recuperarse fácilmente de ambientes contaminados y suelos superficiales, usando estrategias de remediación de bombeo-tratamiento (Lovley y Coates, 1997).

d) Biotransformación

Este es un proceso que involucra un cambio químico sobre el metal, por ejemplo, en el estado de oxidación o de metilación. Esta transformación biológica de metales tóxicos, mediada por enzimas microbianas, puede dar como resultado compuestos poco solubles en agua o bien compuestos volátiles. Un ejemplo de este proceso, es el ciclo natural del Hg, en el cual, ciertas bacterias pueden reducir el Hg^{2+} a Hg^0 , y otros organismos pueden luego metilarlo dando como producto formas orgánicas del mercurio, como CH_3Hg^+ y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, que son volátiles y más tóxicas que el propio Hg. Otros ejemplos de este proceso son las reducciones de V(V) a V(III), Au(III) a Au(0) y Cr(VI) a Cr(III), lo cual conlleva a la precipitación del metal bajo condiciones fisiológicas.

e) Quimiosorción

Con este término se describen las reacciones en las que los microorganismos mineralizan un metal, formando un depósito primario. Este depósito primario funciona como núcleo de cristalización, con la consecuente deposición del metal de interés, promoviendo y acelerando así el mecanismo de mineralización. Un ejemplo de este proceso es la adición de Fe en un efluente, en presencia de BSR, las cuales producen sulfuros que precipitan en forma de cristales FeS, sobre la superficie celular. Los otros metales contaminantes pueden cristalizar sobre el FeS formado.

Fitorremediación

La *fitorremediación* es una estrategia de biorremediación, que se define como el uso de vegetación y la microbiota asociada para el tratamiento *in situ* de suelos, sedimentos y aguas contaminadas. Puede utilizarse para remover, transferir, estabilizar, concentrar y/o destruir contaminantes orgánicos (herbicidas, pesticidas, hidrocarburos) e inorgánicos (metales) en suelos, lodos y sedimentos, y puede aplicarse tanto *in situ* como *ex situ*. Los mecanismos de fitorremediación incluyen la rizo-degradación, la fito-extracción, la fito-degradación y la fito-estabilización (Salt *et al*, 1998; Meagher, 2000; Van Deuren *et al.*, 1997).

La *rizo-degradación* se lleva a cabo en el suelo que rodea a las raíces; las sustancias excretadas naturalmente por éstas, suministran nutrientes para los microorganismos, mejorando así su actividad biológica. La *fito-degradación* consiste en el metabolismo de contaminantes dentro de los tejidos de la planta, a través de enzimas que catalizan su degradación. Dos tecnologías básicas para la remediación de metales, incluyen la *fito-extracción* y la *fito-estabilización*. La primera implica la captación de contaminantes del suelo y su translocación hacia los tejidos de la planta, que finalmente se cosechan y tratan. El Ni y el Zn son los metales absorbidos más fácilmente, aunque pruebas con Cu y Cd también han sido alentadoras. Con el uso de la fito-estabilización pueden disminuirse riesgos, a través de la estabilización de contaminantes, por medio de la secreción de compuestos que alteran el pH del suelo y forman complejos metálicos de solubilidad reducida (US EPA, 1997).

Para la aplicación de esta tecnología, es de gran importancia la selección de la especie vegetal a utilizar, para lo cual es necesario considerar: (i) adaptación a las condiciones del sitio y suelo; (ii) facilidad para su establecimiento y mantenimiento; (iii) rápido crecimiento y desarrollo del sistema radicular; (iv) buena cobertura del suelo, para prevenir erosión por viento y agua; (v) bajo mantenimiento; (vi) estabilidad a largo plazo. Es importante también considerar la utilización de especies nativas del sitio, ya que el establecimiento de cultivos será más sencillo (US EPA, 1997).

3. JUSTIFICACIÓN

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

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

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

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

4.2. Objetivos específicos

4.2.1. Primera etapa

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

4.2.2. Segunda y Tercera etapa

- Determinar la factibilidad técnica y económica de los tratamientos propuestos (2ª etapa).
- Evaluar la viabilidad de las tecnologías seleccionadas para la recuperación de metales con valor económico (2ª etapa).
- Seleccionar el sistema de remediación más eficiente técnica y económicamente, para su evaluación en la remediación de diferentes tipos de suelos contaminados con metales y para su verificación a una mayor escala (3ª etapa).

5. SELECCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO Y TECNOLOGÍAS

De acuerdo con el primer objetivo, se seleccionó al estado de Morelos como región de estudio debido a varias ventajas detectadas:

- Fácil acceso a la zona por vía terrestre.
- En base a los objetivos, una mina abandonada, ubicada en Huautla, Morelos, resulta un sitio adecuado para la obtención de muestras de suelos con plomo.
- Disponibilidad de las cantidades requeridas de muestras de suelo, durante todo el periodo de duración del proyecto (3 años).
- Antecedentes y disponibilidad a información relativa a zonas contaminadas, así como al tipo y concentración de contaminantes.

A continuación se mencionan las tecnologías seleccionadas, de manera preliminar, en base a su factibilidad técnica y económica, para su evaluación durante el desarrollo del presente proyecto.

- Separación física: tamaño de partícula
- Lavado de suelos: pretratamiento/extracción por diferentes soluciones
- Remediación electrocinética
- Solidificación/estabilización: cementación
- Biorremediación con biorreactores: remoción de metales con bacterias sulfato reductoras

6. MÉTODOS Y MATERIALES

6.1. Reconocimiento del sitio y muestreo

Inicialmente se realizó una visita prospectiva al sitio con el objeto de conocer la zona y determinar el principal problema ambiental de la mina. En dicha visita se tomó la decisión de evaluar los residuos mineros o jales en lugar de suelos contaminados

El muestreo de los residuos se llevó a cabo por personal del CENICA, en colaboración con personal del Consejo de Recursos Minerales (COREMI), en dos etapas. En la primera etapa, se realizó un muestreo superficial preliminar en la zona (5 muestras de diferentes sitios en la zona), con el objeto de determinar el contenido de metales y su mineralogía, así como las características del material en los diferentes sitios

De esta manera, se seleccionó un sitio que reunió las características del material, niveles y tipo de contaminación más adecuados para la realización del estudio, y así realizar el muestreo definitivo (~ 250 kg) para el arranque de la investigación.

6.2. Preparación de la muestra

Para la realización del estudio, la muestra se seco y fue preparada por medio de operaciones sucesivas de desgrumado, homogeneización y cribado hasta obtener el 100% del material con tamaño de partícula menor a 2 mm (-10 mallas). Este material se homogeneizó nuevamente para la obtención de muestras representativas (~ 1 kg) por el método cono-paleo fraccionario. Esta preparación se realizó en el laboratorio del COREMI ubicado en el estado de Oaxaca.

6.3. Métodos analíticos

6.3.1. Caracterización fisicoquímica

La selección de cualquier tecnología para tratar un residuo, requiere en primer lugar de información acerca de las características del residuo, las cuales influyen de manera directa en la eficiencia de la misma. A continuación se describen los métodos utilizados para la determinación de las variables evaluadas para la caracterización.

Contenido de humedad. Se cuantifica gravimétricamente por la diferencia de peso entre las muestras húmedas y secas. Las muestras se secan a una temperatura máxima de 40 °C durante 24 horas, para evitar la pérdida de sus características originales y la volatilización de elementos como mercurio. El resto de los análisis se realizaron con la muestra seca.

Distribución del tamaño de partícula. Con el objeto de obtener un análisis de distribución de partículas, se realizaron dos procesos de tamizado: uno en seco y uno en húmedo, obteniendo fracciones con tamaños de partícula de 38, 53, 74, 97, 250, 297, 595 y 841 μm con el primer método y de 45, 60, 70, 100, 140, 230 y 400 μm con el segundo. En ambos casos, se analizó el contenido de metales totales y solubles al material colectado en cada malla.

- i) **Tamizado en seco.** Se realizó en el Laboratorio de Residuos y Suelos del CENICA. La muestra se colocó sobre el tamiz de malla 20 (841 μm), colocado a su vez sobre el resto de los tamices (30, 50, 60, 140, 200, 270 y 420) en un tamizador vibratorio, durante 30 min.
- ii) **Tamizado en húmedo.** Se llevó a cabo en el Centro Experimental Oaxaca del COREMI. La muestra colocada sobre el tamiz de malla 40 (420 μm), seguido por el resto de los tamices (65, 100, 150, 200 y 325) y un sistema de recuperación/drenado al fondo, se asperja con agua; el agua se hace correr sobre la muestra durante el tiempo necesario para asegurar que las partículas que permanecen en el tamiz exceden cada tamaño de malla. La muestra remanente en cada tamiz se deja secar y se registra su peso.

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

Conductividad eléctrica (CE). Esta técnica mide la capacidad de la solución de una matriz sólida para conducir una corriente eléctrica y el resultado expresa indirectamente la concentración total de sales solubles (a mayor conductividad eléctrica mayor es la cantidad de sales solubles). La CE se cuantifica por conductimetría en una mezcla de sólidos con agua deionizada (relación 1:5), mezclada durante 10 min. La mezcla se filtra o se deja decantar durante 10 min, y se mide la conductividad en el sobrenadante.

Densidad aparente. Se determinó con el uso de un dispositivo especial para este fin, el cual se encuentra calibrado para contener un volumen de 100 mL, de manera que la masa (en gramos) del material que éste puede contener, corresponde exactamente a 100 mL, obteniendo así la densidad aparente del material (masa/volumen).

Capacidad de intercambio catiónico (CIC). La CIC y bases intercambiables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) de un suelo, se determinan con el uso de acetato de amonio (1 N, pH 7.0) como solución saturante. El método consiste en la saturación de la superficie de intercambio con un catión índice (amonio); el exceso de saturante se lava con alcohol; el amonio se desplaza con potasio y se determina por destilación (NOM-021-SEMARNAT-2001).

6.3.2. Caracterización química

Los procesos de oxidación y reducción en un jal inciden directamente sobre los metales presentes en él, formando complejos insolubles (carbonatos y sulfuros) que deben ser especiados. Como parte de la caracterización química-mineralógica del residuo, las características a analizar en los contaminantes fueron las siguientes:

Determinación de plomo. El análisis de plomo total y soluble, se determinó por absorción atómica por flama y por horno de grafito, de acuerdo a los métodos EPA 7420 y 7421, respectivamente. La extracción de plomo total del jal se realizó por digestión ácida de acuerdo al método EPA 3051A. La extracción de plomo soluble se realizó por la prueba de extracción PECT.

Cuantificación de metales totales

- i) **Digestión ácida por microondas (método EPA-3051A).** Aplicable para la digestión de As, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Se, Tl y V. La muestra (~ 0.5 g) se digiere con ácido nítrico concentrado (~ 10 mL), durante 10 min. en una unidad de microondas especial para laboratorio. La muestra se enfría, filtra, centrifuga/sedimenta, se diluye a un volumen adecuado y se analiza por el método correspondiente.

- ii) **Análisis por espectroscopía de absorción atómica (EAA) (método EPA-7000).** La técnica es aplicable para metales que se encuentran en solución, de manera que las muestras sólidas deben digerirse previamente. Si la técnica de EAA por aspiración directa no provee la sensibilidad necesaria, deben llevarse a cabo procedimientos como la generación de hidruros para arsénico y selenio, y vapor frío para mercurio.
- iii) **Análisis por espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP).** El método es aplicable para cuantificar bajas concentraciones de As, Be, Cd, Pb, Ni, Se, Tl y V, en solución, por lo que las muestras deben digerirse previamente. El método se realiza en un AES-ICP *Perkin Elmer 3300 DV*, de acuerdo al método EPA-6010.

Cuantificación de metales solubles. La cuantificación del contenido de metales solubles se lleva a cabo directamente por EAA o por ICP, después de realizar la extracción de los metales de acuerdo a dos métodos: (i) prueba de extracción (PECT) y (ii) agua meteórica.

- i) **Prueba de extracción (PECT) (NOM-053-SEMARNAT-1993).** El procedimiento permite determinar la concentración de metales solubles en un residuo. La muestra se mezcla (~ 30 rpm) con la solución de extracción (relación 1:20), durante 16-18 h a temperatura ambiente. Pueden usarse dos soluciones de extracción, dependiendo del pH de la muestra: (A) solución pH 4.9 ± 0.1 ; (B) solución pH 2.9 ± 0.1 . La utilización de las soluciones se decide en base a: si pH > 5, se utiliza la solución B; si pH < 5, se utiliza la solución A.
- ii) **Agua meteórica (ASTM-D-3987-85).** Es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO₂ (H₂O-CO₂), obteniendo una solución acuosa en la que se analizan los compuestos lixiviados. El H₂O-CO₂ se prepara burbujeando aire en el agua hasta obtener un pH de 5.5 ± 0.2 ; si el pH no se alcanza, puede adicionarse una solución de HCl (0.01 N). La muestra de suelo se mezcla (~ 30 rpm) con H₂O-CO₂ (relación 1:20), durante 18 h. a temperatura ambiente. La fase acuosa se separa de los sólidos por decantación, centrifugación o filtración y se analiza por el método más adecuado.

6.3.3. Evaluación de otras variables importantes

Para evaluar la eficiencia de los diferentes tratamientos, además de la cuantificación de metales totales y solubles, es necesario determinar algunos otros parámetros.

Determinación de sulfuro y sulfatos. El sulfuro se analizó por la determinación de sulfuro disuelto, por el método de Ruwisch (1985). Sulfato y sulfito, se analizaron por HPLC con un detector PDA (Photo Diode Array) a una longitud de onda de 308 nm. Como fase móvil se utilizó ftalato de potasio (0.04 M, pH 4).

6.4. Sistemas experimentales para la evaluación de tratamientos

6.4.1. Separación física

Los procesos de separación física son los de aplicación técnica más sencilla y con los costos más bajos comparativamente. Las muestras de jales se tamizaron de acuerdo a la metodología que se presenta en la Sección 2.1. De esta manera, se llevó a cabo la separación de las muestras en diferentes fracciones con diferentes tamaños de partícula (38, 53, 74, 97, 250, 297, 595 y 841 μm). Una vez obtenidas las fracciones, se llevó a cabo la caracterización química (metales totales y solubles) de cada tamaño de partícula.

6.4.2. Lavado

El objetivo de este proceso es la separación de los metales solubles en agua de los insolubles. De esta manera, la solución de lavado, conteniendo los metales tóxicos solubles puede procesarse por técnicas convencionales de tratamiento de aguas; mientras que los metales insolubles, en la fase sólida, pueden ser procesados por otras tecnologías o confinados de manera segura.

Para determinar la eficiencia de remoción de plomo contenido en la muestra de jal por la técnica de lavado, se modificaron las siguientes variables: (i) solución de lavado: ácido clorhídrico (HCl), ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA) y ácido cítrico, además de un control con agua meteórica ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$); (ii) concentración de las soluciones: HCl (0.1, 0.5 y 1M), EDTA (0.01, 0.05, 0.1M) y ácido cítrico (0.01, 0.05, 0.1M); (iii) tiempo de lavado: 0, 2, 4, 6 y 24 h. El lavado del material se realizó por duplicado (por cada condición) en vasos de precipitados de 1 L, en un equipo de prueba de jarras (Fig. 3). La velocidad de agitación (150 rpm), la relación sólido-liquido (1:5) y el tiempo total de lavado (24 horas), se mantuvieron constantes en todos los sistemas experimentales.

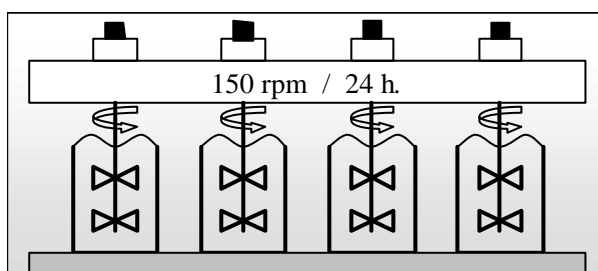


Figura 3. Sistema de lixiviación utilizado para la realización del tratamiento de lavado

Con el fin de determinar el tiempo óptimo de lavado, se tomaron muestras del sobrenadante después de 2, 4, 6 y 24 h de tratamiento. Cada alícuota del sobrenadante se centrifugó (4500 rpm, 10 min.) y se filtró con una membrana nitrocelulosa (0.45 μm), para determinar el contenido de plomo soluble por absorción atómica. La eficiencia de remoción de plomo, se determinó analizando el contenido de plomo total en las muestras antes y después del lavado.

6.4.3. Tratamiento electrocinético

Sistema experimental

El tratamiento electrocinético del jal, se llevó a cabo en una celda de acrílico (unidad experimental) con dimensiones internas de 20 x 14 x 12 cm (Figura 4). En la celda se colocó el jal a tratar y se aplicó una corriente directa de bajo voltaje entre dos electrodos (10 x 14 cm) construidos de titanio recubierto con óxido de rutenio. 24 horas antes de aplicar la corriente a la muestra, ésta se humedeció (30%) con agua.

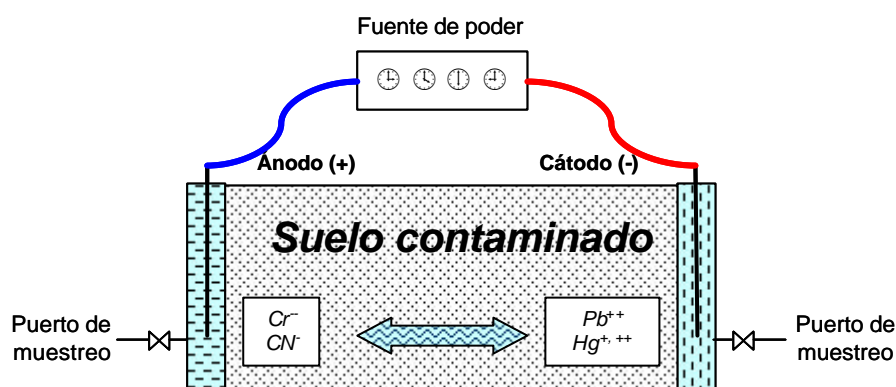


Figura 4. Sistema utilizado para el tratamiento electrocinético, por lote de jales.

Con el objeto de seleccionar las mejores condiciones para la incrementar la eficiencia de remoción/migración de plomo de los jales, se evaluó la resistencia del jal y la intensidad de la corriente en la operación de la celda electrolítica, utilizando las siguientes condiciones en el sistema: (i) voltaje (constante) de la corriente directa de 3 V; (ii) distancia entre electrodos de 16 cm; y (iii) agua destilada como solución electrolítica.

6.4.4. Solidificación/Estabilización

El principal objetivo de este método consiste en estabilizar (limitar la movilidad) los metales contenidos en el material de estudio, a través de su mezclado con cemento *Pórtland* tipo I. De esta manera, la condición más eficiente del tratamiento es la que permite una mayor retención de metales en la fase sólida, y que por lo tanto limita su disolución en el agua meteórica.

Para determinar las condiciones más eficientes de tratamiento, se evaluaron tres proporciones de la mezcla jales:cemento *Pórtland* (90:10, 70:30 y 50:50, que equivale a 10, 30 y 50% (w/w) de cemento) y dos tiempos de fraguado (96 y 216 horas), más dos controles: (i) 100% de jales, y (ii) 100% de cemento (cada condición se evaluó por triplicado). Las mezclas (~100 g, peso seco) se colocaron en contenedores de polietileno de alta densidad hasta consolidar monolitos (después de 96 y 216 h.). Una vez que el material ha fraguado, se retira el contenedor, y los monolitos son triturados y tamizados hasta obtener partículas menores a 2 mm. La lixiviación del material

triturado, se realizó en un equipo de agitación orbital (180 rpm, durante 18 h) utilizando agua meteórica (H_2O-CO_2 , pH 5.5) para la extracción de plomo soluble, en una relación sólido:líquido de 1:20.

6.4.5. Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras

La evaluación de esta tecnología requiere que los metales (plomo) se encuentren en fase líquida, por lo que es necesario realizar un pretratamiento de lavado para lixiviar los metales solubles (Sección 6.4.2). Este lixiviado es la alimentación del biorreactor, en el cual precipitarán los metales como sulfuros metálicos. Posteriormente estos compuestos metálicos deberán retirarse del líquido, para su disposición adecuada o reutilización.

Sistema experimental

Las pruebas de biorremediación se llevaron a cabo en un reactor anaerobio de flujo ascendente (RAFA) ($d_i = 15\text{cm}$, $V = 5\text{ L}$) a 30 °C (Fig. 5). La recirculación del líquido en el reactor se realizó a través de una bomba de velocidad variable con flujos de 10 a 180 L/h. El pH (7) se controló de forma manual cada tercer día, adicionando NaOH 0.5 N. Para la alimentación de nutrientes, sulfato, fuente de carbono (etanol) y plomo (éste de manera independiente del medio mineral) se utilizaron dos bombas peristálticas de velocidad variable de 0.5 a 10 L/día. La solución de plomo (pH = 5) que se utilizó para alimentar al reactor fue nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) en concentraciones de 5, 10 y 20 mg/L.

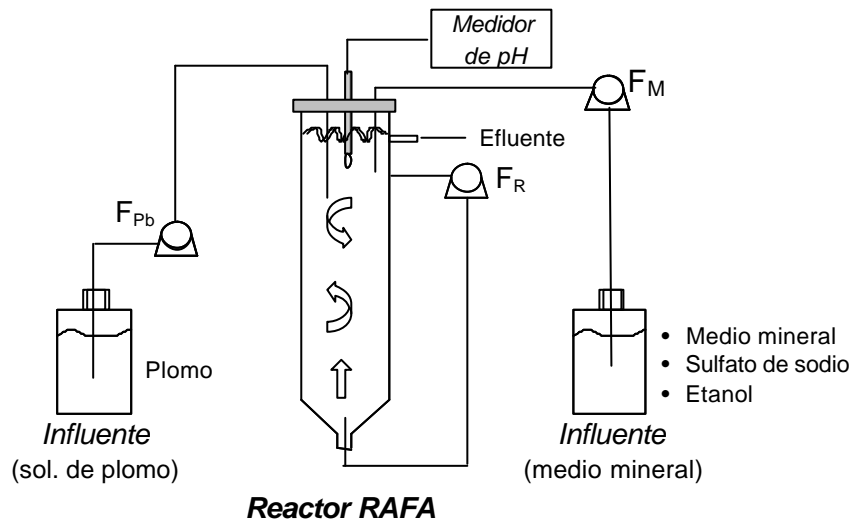


Figura 5. Esquema del reactor anaerobio de flujo ascendente (RAFA), utilizado para evaluar la remoción de plomo de un suelo.

El sistema experimental anaerobio con bacterias sulfato-reductoras (BSR), tiene la finalidad de producir sulfuro, a partir de la reducción de sulfato, el cual actúa como aceptor de electrones, en ausencia del oxígeno. El sulfuro producido biológicamente, reacciona químicamente y de manera instantánea con el plomo soluble alimentado al reactor, para formar sulfuro de plomo (PbS). El PbS es una forma no tóxica y muy insoluble que tiende a sedimentar o a mantenerse en suspensión.

Microorganismos

El biorreactor se inoculó con un consorcio de bacterias sulfato-reductoras (*Desulfovibrio*), mezcla del inóculo de un reactor en fase experimental, operado por más de un año en el laboratorio de tratamiento de aguas (W-105) de la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa (UAMI) y de un lodo obtenido de la planta de tratamiento de aguas residuales de la UAMI. La cantidad de inóculo adicionado al reactor fue de 10% (relación 5:5).

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la primera visita prospectiva realizada al sitio de estudio se determinó que el principal problema ambiental en la zona eran las grandes cantidades de residuos mineros o jales acumulados en diferentes sitios de la mina, por tal motivo en esta sección se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica y la evaluación de diferentes tecnologías para el tratamiento de jales.

En la selección de cualquier tecnología para la remediación de suelos o el tratamiento de residuos, es indispensable contar con información acerca de las características fisicoquímicas y mineralógicas del jal, así como del contenido y tipo de contaminantes, ya que son estos factores los que inciden de manera directa sobre la eficiencia de una tecnología. En las Secciones 7.1 y 7.2 del presente capítulo, se presenta una descripción detallada del sitio, así como las características fisicoquímicas y mineralógicas de la muestra de estudio, obtenida en el municipio de Tlaquiltenango, Morelos, durante el mes de junio del 2004.

7.1. Descripción del sitio de estudio

Como se mencionó, el clima en la zona es templado sub-húmedo con lluvias en verano y una precipitación media anual de 910 mm (234 mm, durante junio); la temperatura media anual supera los 22 °C; y la vegetación predominante en el municipio es selva baja, con pequeñas zonas de agricultura de riego y pastizales (INEGI, 2004; CNA, 2004). En la Tabla 3 se presentan las coordenadas geográficas de los puntos de muestreo, en donde se obtuvieron los materiales de estudio.

Tabla 3. Coordenadas de los puntos en donde se obtuvieron las matrices en estudio.

Tipo de material	Coordenadas
Mineral crudo	N; 18° 26.3160´ W; 99° 01.989´
Jales	N; 18° 26.375´ W; 99° 01.884´
Arena de río (sedimentos)	N; 18° 26.130´ W; 99° 01.208´

En la Figura 6 se muestran imágenes que describen la situación general del sitio, así como de la contaminación por jales mineros en la zona.



Figura 6. Situación general del sitio de estudio ubicado en Tlaquiltenango, Morelos. (a) panorama general del sitio; (b) planta de beneficio y jales; (c) tanque de flotación y montículo de jales; (d) montículo de jales (e) montículo de jales; (f) panorama de la superficie de uno de los montículos de jales.

7.2. Caracterización fisicoquímica

En la Tabla 4 se resumen las características fisicoquímicas de la muestra utilizada durante la primera etapa del estudio.

Tabla 4. Características fisicoquímicas generales de la muestra en estudio (jales).

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

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

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

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la capacidad que tiene un suelo para retener cationes electrostáticamente; es la suma de todos los cationes intercambiables (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ y Al³⁺) que el material puede adsorber a un pH determinado, y equivale a la medida del total de sus cargas negativas. La importancia de esta determinación, radica en que la mayoría de los metales se comportan como cationes y son sorbidos en materiales con carga neta negativa, siendo éste el principal mecanismo de retención de metales como Cd, Pb y Zn.

La CIC de un suelo está determinada por su contenido de arcillas y de materia orgánica (humus) y, en un suelo normal, ésta generalmente se encuentra entre 3 Cmol⁽⁺⁾/kg (suelos arenosos bajos en materia orgánica) y > 30 Cmol⁽⁺⁾/kg (suelos ricos en arcillas y/o materia orgánica). Mientras más alta es la CIC, mayor número de cargas negativas y más cationes pueden ser atrapados. El valor de la CIC obtenido para la muestra de jal estudiada, indica que la textura del material puede ser equivalente a la de un suelo arcilloso (suelos con contenidos de arcillas entre 27 y 40%, y de arena entre 20 y 45%, con CIC entre 20 y 50 Cmol⁽⁺⁾/kg) (Sachs, 1999; NSW, 2002).

El pH es un parámetro importante para determinar indirectamente la CIC; en general, la CIC aumenta con un incremento del pH, esto debido a que el número de cargas negativas en los coloides también aumenta (Sachs, 1999; NSW, 2002). Los suelos muy ácidos tienen altas concentraciones de H⁺ y Al³⁺, mientras que en suelos neutros a moderadamente alcalinos, dominan los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ (WSU, 2004). En este sentido, puede esperarse que los jales estudiados se encuentren relativamente estables debido a que los valores de pH y CIC registrados pueden favorecer la inmovilización de los metales contenidos en ellos.

Adicionalmente, como parte de la caracterización fisicoquímica, se determinó la distribución de tamaño de partícula (Figura 7), obtenida mediante el tamizado en húmedo de la muestra.

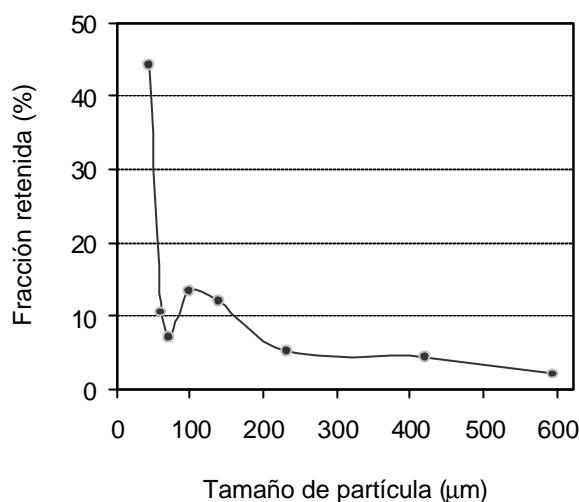


Figura 7. Distribución de tamaño de partícula de jales de la zona de estudio, obtenida a partir de un tamizado en húmedo de la muestra.

La muestra de jal presentó un patrón de distribución por tamaño de partícula, observándose que las partículas de menor tamaño son predominantes en la muestra. Se determinó que la fracción con tamaño menor a 45 µm fue la predominante (44.2%) en los jales analizados, mientras que las fracciones con tamaños de 230 a 595 µm fueron las presentes en menor proporción (2.2 - 5.2%). El análisis de distribución de tamaño de partícula, es un método que sirve para determinar la textura de un suelo. En este caso, por el tamaño de partícula predominante, el material en estudio corresponde a un sedimento grueso (20 - 50 µm).

Se presentan los resultados de distribución de tamaño de partícula obtenidos por tamizado húmedo, debido a que, cuando el análisis se realiza por tamizado en seco, se subestima la proporción del material con tamaños de partícula menores a 62 µm (por la formación de aglomerados), en comparación con el proceso húmedo. Por esta razón, para el análisis de materiales muy finos y cohesivos (sedimentos) es recomendable el uso de técnicas de tamizado en húmedo. El tamizado en seco es un método recomendable para estudios de erosión eólica, ya que se ha demostrado que este tipo de erosión se encuentra directamente relacionada con la fracción del suelo con tamaños de partícula mayores a 0.84 mm (Milhous y Fleming, 2004).

7.3. Caracterización química

En la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis químico cuantitativo para la muestra de jal utilizada durante esta primera etapa del estudio. En esta tabla se incluyen los límites máximos permisibles (LMP) para algunos elementos potencialmente tóxicos en suelos, los cuales fueron propuestos por la PROFEPA (criterios interinos). Es importante mencionar que actualmente el "Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por

arsénico, berilio, cadmio, cromo (VI), mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio” se encuentra en etapa de revisión, por lo que eventualmente los criterios interinos de la PROFEPA serán reemplazados. Aunque los jales son residuos, en este estudio se consideraron los criterios de limpieza para suelo industrial y residencial, debido a que la población de Huautla se encuentra a unos 500 metros de la mina abandonada. Además de que en algunos lugares los jales podrían emplearse como soporte para la construcción de casas habitación. De acuerdo con los resultados de la tabla 5 la muestra de jal contiene elevadas concentraciones totales de arsénico y plomo, las cuales se encuentran por arriba de los límites máximos permisibles propuestos por la PROFEPA.

.Por otra parte, la biodisponibilidad de los contaminantes presentes en la muestra de estudio se evaluó a través de la proporción del metal que puede disolverse (lixiviar) en condiciones ácidas (extracción por PECT y agua meteórica). En el caso de la lixiviación de metales por el método PECT, se registró una concentración de plomo soluble que excede la concentración máxima permitida (CMP) para que un residuo tenga características de peligrosidad, de acuerdo con la NOM-052-ECOL-93. Del resto de los metales solubles analizados, extraídos por PECT o con agua meteórica, ninguno excedió la CMP.

Tabla 5. Contenido de metales totales y solubles o lixiviables (extraídos por el método PECT y con agua meteórica) en la muestra de estudio.

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

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

^b Límites máximos permisibles de metales totales en suelos, de acuerdo con los criterios interinos establecidos por la PROFEPA. Res/Ind indican el tipo de uso de suelo: residencial e industrial, respectivamente.

^c El material se preparó a -10 mallas (-2 mm). Se muestran valores promedio ± desviación estándar (DS) de análisis del CENICA y del COREMI. En los datos que no muestran DS, la determinación se realizó una vez.

^d Análisis realizados en los laboratorios del CENICA. Los metales solubles fueron extraídos de acuerdo al método PECT (NOM-053-SEMARNAT-1993).

^e Análisis realizados en el Centro Experimental Oaxaca del COREMI. Los metales solubles fueron extraídos (18 h a 200 rpm) con agua meteórica (mezcla 1:10 jales:agua, pH = 5).

La importancia de cuantificar el contenido de metales solubles, radica en que el contenido total de metales: (i) puede encontrarse como parte de la mineralogía del material; o bien, (ii) éstos pueden transformarse o incorporarse en fases sólidas que se vuelven más estables con el tiempo, conduciendo a una disminución en la biodisponibilidad del contaminante, este proceso se conoce como intemperización (Ehlers y Luthy, 2003). Es decir, la concentración de plomo encontrada en el lixiviado, es la fracción del metal que se encuentra potencialmente disponible y a la cual la población y/o el ecosistema pueden quedar expuestos.

Por otra parte, con el objeto de determinar la distribución química de los elementos considerados como tóxicos en los diferentes tamaños de partícula, la muestra de jal se sometió a un análisis granulométrico en húmedo y en seco. En cada fracción obtenida de la separación granulométrica, se determinó el contenido total de los metales en estudio (Figura 8).

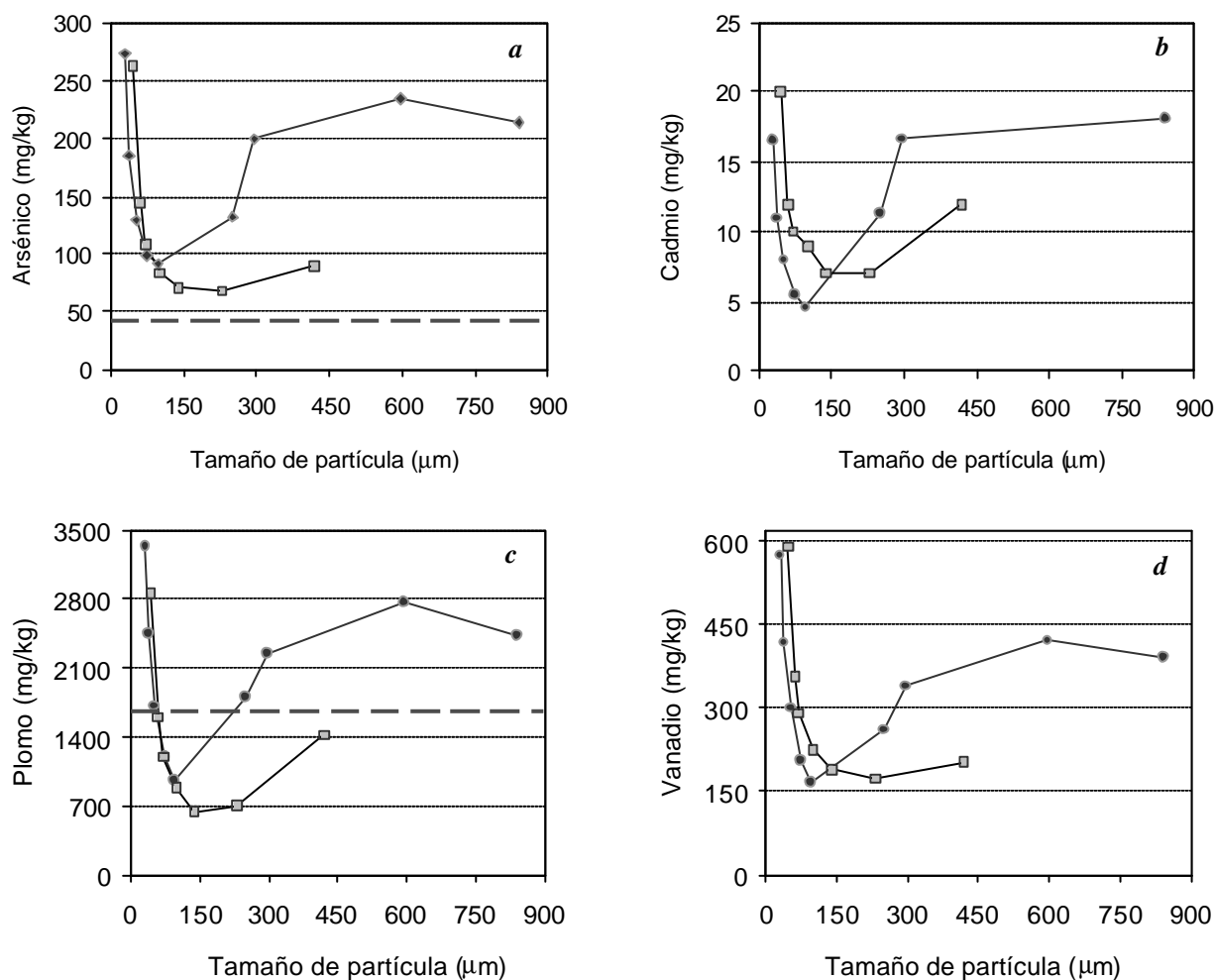


Figura 8. Patrones de distribución de la concentración total de metales, en función al tamaño de partícula. ◆ análisis granulométrico en seco (CENICA); ■ análisis granulométrico en húmedo (COREMI). Se muestran los metales que presentaron un patrón en función al tamaño de partícula. (a) arsénico; (b) cadmio; (c) plomo; y (d) vanadio. $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ indica los límites máximos permisibles (suelo uso industrial) de As y Pb establecidos por la PROFEPA.

De acuerdo con los resultados de este análisis, se confirmó la presencia de altas concentraciones de arsénico (hasta 274 mg/kg), plomo (hasta 3340 mg/kg) y vanadio (hasta 590 mg/kg) en la muestra de jal. Es importante destacar que en la mina de la Compañía Rosario de México, S.A., se llevó a cabo la explotación minera principalmente de minerales azufrados de Pb y Ag. Por otra parte, entre los minerales predominantes en la localidad de Huautla, se encuentran: acantita (Ag₂S), calcita (Ca(CO₃)), calcocita (Cu₂S), galena (PbS) y plata, la cual, además de los minerales anteriores, se encuentra normalmente asociada con cobre, arsénico, cinabrio, cobaltita y barita (The Mineral Database, 2004). De esta manera, los altos contenidos de Pb y As encontrados en los residuos de la zona, pueden relacionarse directamente con el tipo de minerales explotados.

En general, se observó que el contenido total de metales tóxicos en la muestra, se incrementó al disminuir el tamaño de partícula; es decir, los contaminantes se encuentran más concentrados en las fracciones más finas. La mayor proporción, con respecto al total de la muestra, de As (31.9%), Cd (26.0%), Pb (30.7%) y V (29.1%) se encontró en las partículas menores a 45 µm (Figura 8).

Asimismo, debido a la importancia de cuantificar el contenido de metales solubles, se determinó también la concentración de As, Cd, Cr, Ni, Pb, V y Hg en solución, en las fracciones de cada tamaño de partícula (Tabla 6). De este análisis se determinó que de todos los metales analizados, solamente se encontraron solubles arsénico, cadmio, plomo y mercurio.

Tabla 6. Concentración de metales solubles en las fracciones con diferente tamaño de partícula^a.

Elemento	Tamaño de partícula (µm)								
	841	595	297	250	97	74	53	38	30
As	0.630	0.101	0.039	< LD	< LD	< LD	< LD	0.068	0.038
Cd	0.271	0.206	0.229	0.247	0.177	0.194	0.191	0.203	0.246
Pb	0.674	0.369	0.636	2.720	3.400	3.000	0.764	0.864	1.010
Hg	< LD	0.0007	0.0007	0.0013	< LD	0.0141	0.0011	0.0004	0.0013

^a La extracción de metales solubles de cada fracción se realizó por el método PECT.

7.4. Evaluación de tratamientos de remediación

7.4.1. Separación física

Con base en los resultados presentados en la sección anterior y considerando la proporción (%) recuperada de cada tamaño de partícula, así como el contenido total de cada elemento en las diferentes fracciones, se llevó a cabo el balance metalúrgico de la muestra (Tabla 7) (Centro Experimental Oaxaca, COREMI).

Tabla 7. Concentraciones de As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb y V en las fracciones con diferente tamaño de partícula y balance metalúrgico del análisis granulométrico^a.

Tamaño de partícula (mm)	Fracción recuperada (%)	Concentración (mg/kg)						Distribución (%)					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	V	As	Cd	Cr	Ni	Pb	V
420	4.6	90.0	12.0	23.0	6.0	1426.0	201.0	2.5	4.0	4.0	3.7	3.6	2.4
230	8.4	67.0	7.0	49.0	5.0	699.0	174.0	3.4	4.2	15.4	5.6	3.2	3.7
140	12.0	70.0	7.0	11.0	5.0	646.0	189.0	5.0	6.0	4.9	8.0	4.2	5.7
100	13.5	83.0	9.0	13.0	4.0	880.0	226.0	6.6	8.7	6.5	7.2	6.5	7.7
70	7.0	108.0	10.0	15.0	4.0	1192.0	292.0	4.5	5.0	3.9	3.7	4.5	5.2
60	10.4	144.0	12.0	24.0	5.0	1598.0	357.0	8.9	8.9	9.3	6.9	9.1	9.4
45	44.2	263.0	20.0	34.0	11.0	2850.0	590.0	69.2	63.2	56.0	64.9	68.9	66.0
LEY CALCULADA ^b		168.0	14.0	26.8	7.5	1828.0	395.0						
LEY ANALIZADA ^b		181.0	7.0	20.0	6.5	2200.0	308.0						

^a El balance metalúrgico y los análisis de cada fracción fueron realizados por el COREMI. Debido a que no se detectó Se ni TI en el análisis químico, éstos no se incluyeron en el balance metalúrgico.

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

Los resultados obtenidos del balance metalúrgico, indican que los metales analizados prevalecieron en la fracción menor a 45 µm, constituyendo el 44.2% de la masa total del material y más del 50% en peso de cada uno de estos elementos. Este resultado, sugiere que eliminando la fracción con tamaño de partícula menor a 45 µm, se reduce la concentración de As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb y V en el material restante. Esta separación permite la concentración de los contaminantes en un volumen menor de material. De esta manera, es factible considerar la separación física como alternativa para el pre-tratamiento de este material.

7.4.2. Lavado

El principal objetivo del lavado de suelos consiste en disolver, suspender o precipitar el contaminante, para favorecer su transferencia a la fase acuosa. Es importante resaltar que el líquido contaminado debe tratarse o disponerse; en este sentido, en el presente estudio, se propone utilizar el biorreactor con BSR para el tratamiento de este efluente.

Esta técnica busca transferir la mayor cantidad posible del contaminante al líquido de lavado. De esta manera, con el propósito de determinar las mejores condiciones para cumplir con lo anterior, se llevaron a cabo experimentos en lote con tres soluciones de lavado (HCl, EDTA y ácido cítrico), más un control con agua meteórica, variando su concentración y el tiempo de lavado. Los resultados obtenidos de esta serie de experimentos se muestran en la Figura 9.

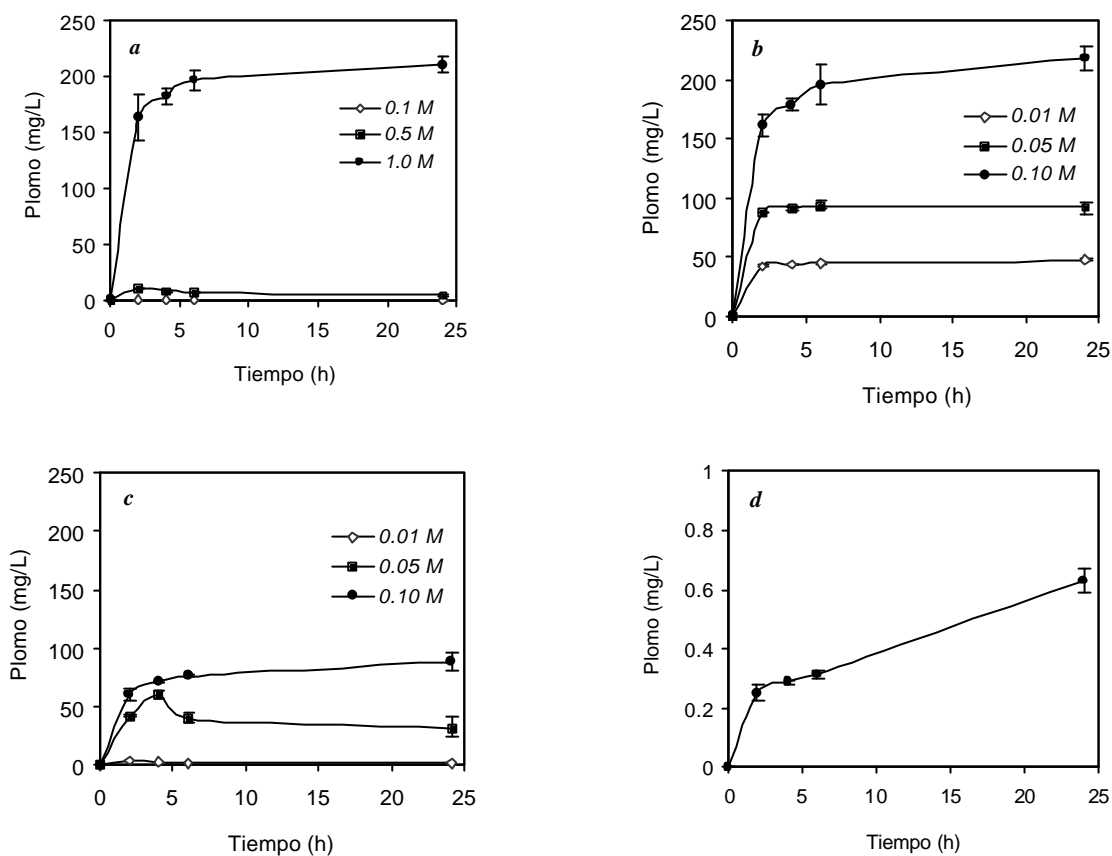


Figura 9. Series de tiempo de la concentración de plomo en solución, en función de la solución de lavado y su concentración: (a) ácido clorhídrico; (b) ácido etilendiamino tetracético (EDTA); (c) ácido cítrico; y (d) control, con agua meteórica (H_2O-CO_2).

Puede verse que las más altas velocidades de disolución de plomo, se obtuvieron durante las primeras 2 h del tratamiento (Figura 9 y Tabla 8), independientemente del tipo y concentración de la solución de lavado. Es decir, un incremento en el tiempo de lavado, no mejoró significativamente la extracción del metal. Por otra parte, con base en la máxima disolución de plomo obtenida (210.8 ± 5.1 mg/L), se calcularon las eficiencias máximas de extracción/remoción para cada solución de lavado (Tabla 8).

Tabla 8. Velocidades iniciales (entre 0 y 2 h) de disolución de plomo, eficiencias máximas (24 h) de remoción de plomo y valores iniciales (0 h) y finales (24 h) de pH, obtenidos durante el proceso de lavado de jales, en función del tipo y concentración de la solución de lavado.

Solución	Concentración (mol/L)	Eficiencia máxima de remoción (%) ^a	Vel. inicial de disolución (mg/L.h)	pH ^b	
				Inicial	Final
Control (H ₂ O-CO ₂)	-	0.30 ± 0.02	0.13 ± 0.01	6.0	7.85
Ácido clorhídrico	0.1	0.0 ± 0.0	0.04 ± 0.00	1.54	7.60
	0.5	1.6 ± 0.3	5.1 ± 0.1	0.91	6.30
	1.0	100.0 ± 3.4	82.2 ± 10.2	0.62	1.42
Ácido EDTA	0.01	22.7 ± 0.4	21.2 ± 0.3	4.48	8.40
	0.05	43.6 ± 2.1	44.2 ± 0.2	4.75	8.22
	0.1	103.6 ± 5.2	80.9 ± 4.9	4.68	5.18
Ácido cítrico	0.01	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.50	7.92
	0.05	3.0 ± 0.8	20.9 ± 0.8	2.13	5.74
	0.1	41.8 ± 3.6	30.2 ± 2.8	1.91	3.88

^a Se consideró que la máxima concentración de plomo que puede lixivarse (disolverse), corresponde a la concentración obtenida con la solución 1 M de ácido clorhídrico, después de 24 h.

^b Los valores de pH corresponden al promedio de dos repeticiones independientes, con desviaciones estándar menores a 0.1 en todos los casos.

En la Figura 10 se muestran las eficiencias de extracción de plomo, con respecto a la concentración de plomo total (2298 ± 833 mg/kg), para cada solución de lavado.

Con respecto a la concentración promedio de plomo total, la solución de lavado que extrajo la mayor cantidad del metal a partir de los jales, fue la de EDTA 0.1 M (79 ± 12.1%), seguida por la de HCl 1.0 M (70.0 ± 6.8%) y por la de ácido cítrico 0.1M (57.3 ± 3.8%). Por otra parte, la máxima extracción de plomo, obtenida en el control con agua meteórica (H₂O-CO₂) fue más de 300 veces menor que la máxima disolución obtenida con EDTA y ácido clorhídrico; lo cual indica que la lixiviación de plomo por efecto de agua de lluvia es mínima.

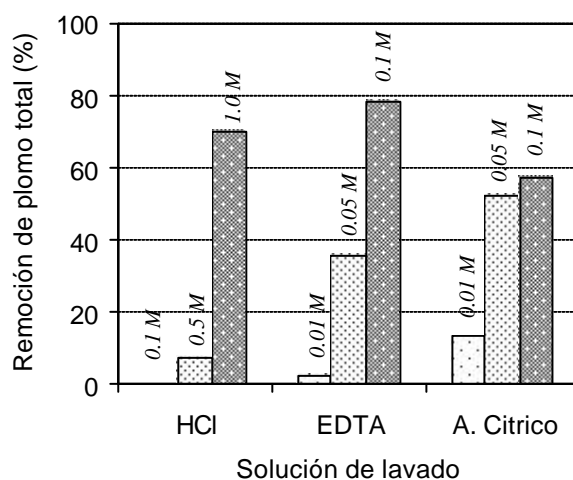


Figura 10. Eficiencia de extracción (remoción) de plomo, con respecto al contenido total del metal en los jales.

Con base en lo anterior y, considerando la concentración de cada solución, los resultados sugieren que la solución de lavado más eficiente para la extracción de plomo a partir del material estudiado, es la de ácido EDTA, ya que con ésta se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción y velocidades iniciales de disolución de plomo. De esta manera, con el objeto de obtener una extracción (disolución) eficiente de plomo a partir de un material contaminado, para el posterior tratamiento del efluente líquido (por biorremediación, por ejemplo), puede recomendarse la utilización de una solución 1 M de HCl o 0.1 M de EDTA.

La eficiencia del EDTA para la remoción de plomo, puede atribuirse a que este tipo de agentes quelantes, forma complejos solubles con iones metálicos, incrementando así la eficiencia de lavado en un suelo contaminado con metales (US EPA, 2001). Diversos grupos de investigación han realizado estudios con el fin de determinar los mejores aditivos para el lavado. De manera similar a los resultados obtenidos en este estudio, Peters (1999) encontró eficiencias de remoción cercanas a 95% para Cu, Pb y Zn, utilizando EDTA y otros agentes quelantes (ácido nítrico y ácido nitrilo-triacético) como soluciones de lavado.

7.4.3. Remediación electrocinética

La remediación electrocinética (electorremediación) es un proceso que puede remover eficientemente metales de suelos o materiales poco permeables. La baja permeabilidad del material, es un requisito esencial para el proceso, ya que este tipo de suelos tiene capacidad para mantener la solución electrolítica, a través de la cual se moviliza el metal soluble, por efecto del campo eléctrico.

Durante esta fase del proyecto, se realizó la caracterización del sistema, en términos del tipo de electrodo y la distancia entre los mismos. De acuerdo con la ley de Ohm, la intensidad de la corriente es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia del material conductor. De esta manera, al aplicar una corriente directa sobre un material, el campo eléctrico es uniforme en voltaje y variable en intensidad, dependiendo de la resistencia del medio conductor. Para determinar la resistencia del material en estudio (jales), se aplicaron 3 voltios (V) de corriente, entre dos electrodos de titanio recubiertos de óxido de rutenio (140 cm^2) separados 16 cm. entre sí, cuyo espacio fue ocupado por el material. En estas condiciones, y utilizando agua para humectar los jales, la intensidad registrada fue de 0.01 A y la resistencia ($O=V/I$) correspondiente de 300 ohms, por lo que la intensidad aplicada en el sistema fue de $7.14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

En la Figura 11 se muestra el comportamiento del plomo soluble, presente en el líquido (agua) contenido en los compartimentos catódico y anódico de la celda de electrorremediación.

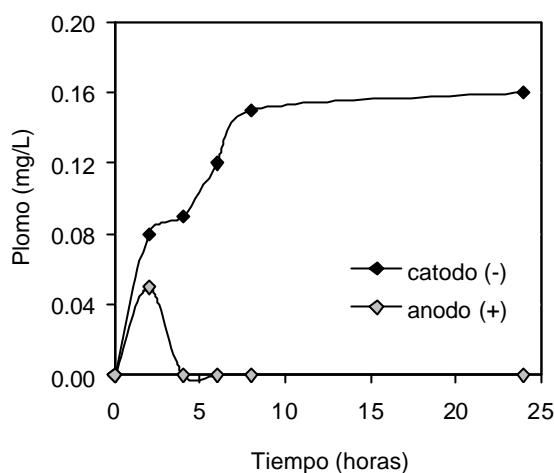


Figura 11. Series de tiempo de la concentración de plomo soluble presente en el líquido contenido en los pozos correspondientes al cátodo y ánodo.

Los resultados obtenidos muestran un incremento de plomo en solución en el electrolito cercano al cátodo. Se observa que la concentración de plomo en solución fue incrementándose en el compartimento catódico, al aumentar el tiempo del tratamiento. Este resultado era de esperarse debido a la migración de iones solubles de plomo (Pb^{2+}), que por su carga positiva, migran hacia el electrodo negativo. Es importante resaltar que, a pesar de que se experimentó con una intensidad de corriente muy baja, el sistema fue capaz de remover el plomo soluble contenido en la muestra de jal, con una mínima inversión de energía. Virkutyte *et al.* (2002), observaron una remoción de plomo exitosa bajo condiciones ácidas, lo cual sugiere que, durante la segunda fase de investigación, puede utilizarse un electrolito ácido como NH_4Cl , o bien, incrementar la intensidad de corriente para obtener una disminución de pH en el medio a tratar.

7.4.4. Solidificación/Estabilización

Como se mencionó, las técnicas de solidificación/estabilización (S/E) tienen dos objetivos principales: (i) disminuir la solubilidad del contaminante a través de una reacción de oxidación-reducción, en la cual el contaminante se transforma en una especie menos soluble (estabilización); (ii) disminuir la movilidad por arrastre de corrientes acuosas y/o eólicas, evitando que el contaminante se traslade de sitio o cambie de matriz ambiental. Los agentes de S/E utilizados son muy diversos, desde polímeros plásticos (poliuretano, polipropileno), hasta minerales naturales o sintéticos con características puzolánicas como el yeso y el cemento.

Para el desarrollo de este experimento, se seleccionó cemento Pórtland tipo I como material estabilizante, debido a su alta disponibilidad comercial. Los mecanismos de acción esperados por la presencia de este material, consisten en una serie de reacciones químicas que ocurren durante el fraguado (solidificación) del cemento, en las cuales se forman hidróxidos metálicos (compuestos anfóteros) con baja solubilidad (1×10^{-4} mg/L) a pH alcalino (pH, 8-12). Asimismo, las

características alcalinas del cemento (pH 12) ayudan a disminuir la solubilidad de otros óxidos metálicos (excepto Cr, Zn y Na, que tienen características anfóteras); esto, sumado a la solidificación, permite esperar buenos resultados para el Pb, metal de estudio seleccionado durante esta fase del proyecto (Youmans *et al.* 2002).

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la lixiviación, con agua meteórica, practicada a los monolitos consolidados con diferentes proporciones de la mezcla de jal con cemento, a dos distintos tiempos de fraguado.

Tabla 9. Contenido de plomo soluble y pH final de las soluciones de lixiviación del material estabilizado con cemento Pórtland tipo I. Se muestran valores promedio y desviaciones estándar de tres determinaciones, realizadas en función de la cantidad de cemento en la mezcla y del tiempo de fraguado (96 y 216 h).

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

El contenido de plomo soluble en los lixiviados, obtenidos con agua meteórica, disminuyó significativamente (más de 60%), con respecto al control (jal), al aumentar la proporción de cemento en los monolitos; de la misma manera, el valor de pH del material estabilizado registró un aumento significativo junto con el incremento en el contenido de cemento. Por otra parte, no se detectaron diferencias significativas en los contenidos de plomo soluble en lixiviados, ni en los valores de pH, con el incremento en el tiempo de fraguado durante el proceso de estabilización.

En 2003, Rosas *et al.*, realizaron pruebas de estabilización de cenizas de incineración con cemento (33, 50 y 95%), encontrando que, la menor solubilidad para Pb (0.037mg/L) se obtuvo con 95% de cemento, después de 672 horas de fraguado, aplicando el método de extracción PECT (NOM-053-SEMARNAT-1993). En los resultados aquí obtenidos, la mayor estabilización del metal (no detectado en el líquido de extracción), se alcanzó con una mezcla con 50% de cemento, y ésta fue independiente del tiempo de fraguado.

Los resultados obtenidos indican que la solidificación/estabilización con cemento Pórtland tipo I, es un método adecuado para el tratamiento de este tipo de jales, debido probablemente a sus características fisicoquímicas particulares, como pH y CIC. Los valores de ambos parámetros pueden favorecer las condiciones adecuadas para mantener el plomo en una forma poco soluble en los monolitos obtenidos por S/E. Sin embargo, es importante mencionar que no es recomendable someter el material estabilizado a condiciones muy ácidas, ya que esto puede causar una disminución en el efecto estabilizador logrado con el cemento; tampoco es recomendable aplicar

esta técnica a residuos que contengan elementos con características anfóteras como cromo, zinc o sodio, ya que su solubilidad no sería afectada por el cambio de pH y su movilidad a través del cemento Pórtland tipo I se mantiene alta. Por otro lado, se sugiere realizar pruebas de envejecimiento acelerado a los monolitos que presentaron mejores resultados de estabilización, para así determinar posibles usos del material obtenido.

7.4.5. Remoción de metales con bacterias sulfato reductoras

Estudios preliminares

En una etapa previa al arranque del biorreactor y, con el fin de optimizar el consumo de sulfato y subsiguiente producción de sulfuro por acción de bacterias sulfato reductoras (BSR), se evaluaron, a escala laboratorio, 4 condiciones en función de la relación molar DQO/sulfato (0.0, 0.33, 0.66 y 1.33), variando la concentración de etanol (0, 0.24, 0.48 y 0.96 g/L) y manteniendo constante la concentración de sulfato (1.5 g/L). Después de 14 días de experimentación, el máximo consumo de sulfato (91.5%) y la máxima producción de sulfuro (445 mg/L) se obtuvieron con la relación molar de DQO/sulfato de 0.66 (Figura 12). Durante la primera fase de operación del reactor, se utilizó esta condición para optimizar el consumo de sulfato en el mismo.

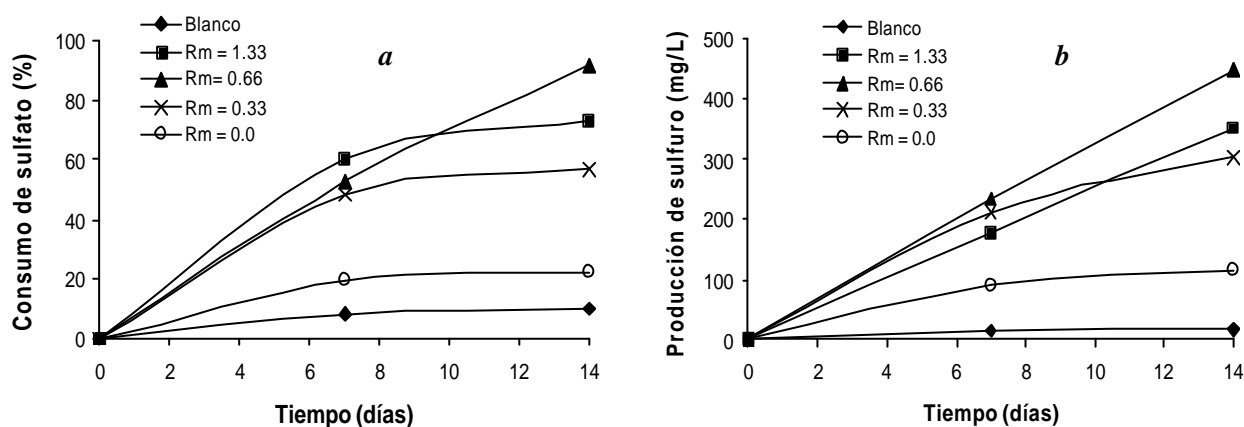


Figura 12. Series de tiempo de: (a) consumo de sulfato y, (b) producción de sulfuro, en función de diferentes relaciones molares de DQO/sulfato (Rm), durante 14 días de experimentación.

Durante los primeros 7 días de operación del sistema, no se observaron diferencias en el consumo de sulfato ni en la producción de sulfuro para ninguna de las relaciones molares DQO/sulfato. Sin embargo, a los 14 días de operación, la relación más eficiente, en cuanto a ambos parámetros, fue la de 0.66. En este sentido, Lens *et al.* (1998) señalan que la relación DQO/sulfato de 0.66, es la relación (estequiométrica) teórica adecuada para oxidar la materia orgánica por la vía de la reducción de sulfato, mediante el uso de BSR. Este grupo, también

encontró que por debajo de la relación de 0.66, la materia orgánica es insuficiente para que se lleve a cabo la reducción de sulfato, mientras que a una relación mayor a 0.66, puede existir una competencia entre BSR y bacterias metanogénicas, debido al exceso de materia orgánica, lo cual puede afectar la eficiencia de remoción de sulfato.

Posteriormente, con el fin de evaluar la factibilidad para utilizar una fuente de carbono alternativa al etanol y más económica, se realizaron experimentos en lote a nivel laboratorio con diferentes fuentes de celulosa como: papel, aserrín, bagazo de caña, etc. Los controles de esta serie de experimentos fueron unidades experimentales con etanol y sin fuente de carbono (blanco). En todos los casos, la fuente de carbono se adicionó en una concentración de 10 g/L y el sulfato de 1 g/L. De acuerdo con los resultados (Figura 13), la utilización de celulosa como fuente de carbono es técnicamente factible, ya que el consumo de sulfato después de 14 días fue similar a los valores obtenidos con el etanol como fuente de carbono. Desde un punto de vista económico, este resultado proporciona información alentadora acerca de la utilización de fuentes de celulosa, como el papel, como sustrato durante el proceso biológico para la formación de sulfuros metálicos, indicando la factibilidad técnica y económica para su utilización a escala industrial.

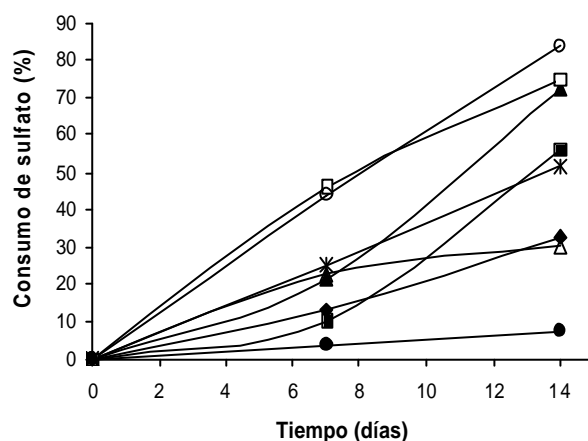


Figura 13. Consumo de sulfato, con diferentes fuentes de celulosa utilizadas como fuente de carbono: ○ papel revolución, □ papel reciclado, ▲ cartón, ■ papel filtro, ◆ aserrín, △ bagazo, ● blanco, X etanol.

Biorreactor con bacterias sulfato reductoras: fase experimental

La primera fase experimental relacionada con el reactor, fue la evaluación de su eficiencia, en régimen por lotes y en continuo. Esta evaluación se realizó en términos del contenido de sulfato en la entrada del reactor y de la producción de sulfuro (Figura 14), junto con la precipitación (como PbS) del plomo soluble. Asimismo, se cuantificó el contenido de plomo soluble en la entrada y en la salida del biorreactor (Figura 15). De los resultados obtenidos en esta fase, se determinó un tiempo de residencia de 4 días para el reactor operado de manera continua.

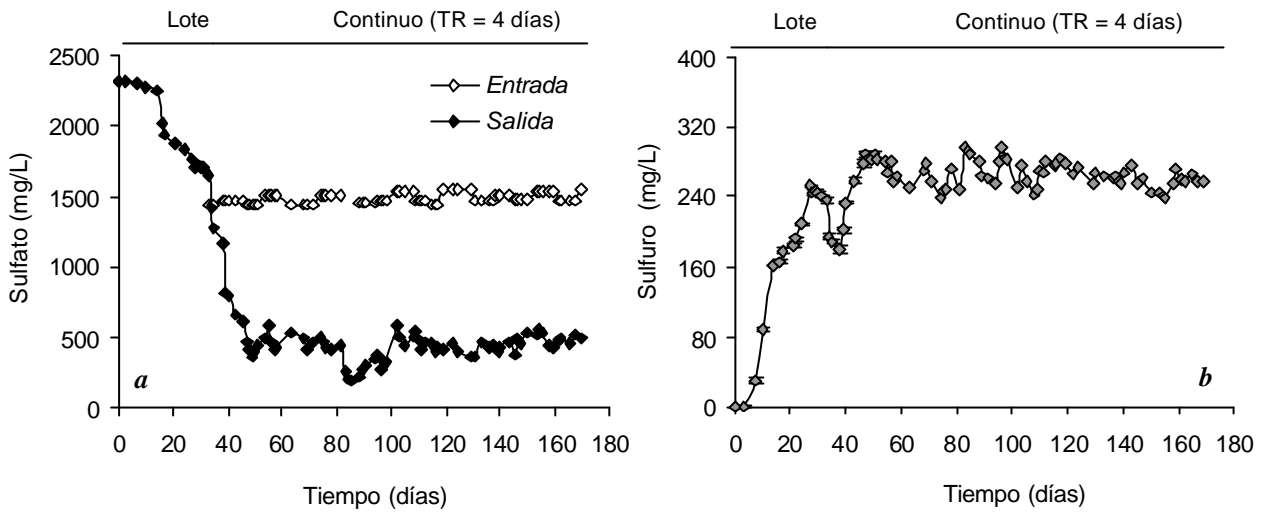


Figura 14. Series de tiempo de: (a) la concentración de sulfato en la entrada y salida del reactor; y, (b) la concentración de sulfuro en la salida del reactor operado durante 180 días con un tiempo de retención (TR) de 4 días. Se indica la etapa de operación en régimen por lotes.

El reactor se ha mantenido operando de manera continua y estable durante 180 días. En el caso del sulfato, se ha observado una disminución de más de 70%, con respecto al contenido inicial en la entrada del reactor (~1500 mg/L) (Figura 14). La producción de sulfuro se ha mantenido en un valor promedio de 270 ± 20 mg/L (~75% de conversión de sulfato a sulfuro), independientemente de los incrementos en la concentración de plomo en la entrada del reactor (Figura 15). Estos resultados indican que el sistema experimental, en las condiciones actuales, puede remover hasta 10 mg/L de plomo, sin afectar la concentración de sulfuro en el reactor.

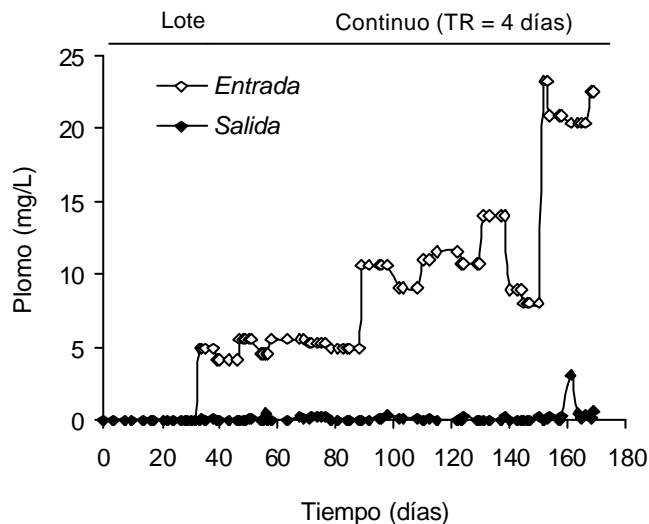


Figura 15. Serie de tiempo de la concentración de plomo soluble en la entrada y salida del biorreactor durante 170 días.

En cuanto al plomo, que inicialmente (primeros 90 días) se alimentó en una concentración soluble de ~5 mg/L en forma de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), se obtuvo una reducción de plomo soluble cercana a 100% (~ 0.12 mg/L), en la salida del reactor (Figura 15). Este resultado se debe a la precipitación del plomo soluble en forma de sulfuro (PbS), lo cual se ha verificado por el contenido de sulfuro en la salida del reactor (Figura 14). A partir de los 90 días de operación, la concentración de plomo soluble en la entrada del reactor se aumentó a 10 mg/L y, después de 130 días, hasta 20 mg/L (Figura 15), sin observar ningún tipo de inhibición en las BSR por la presencia del metal; este resultado puede atribuirse a que la alta concentración de sulfuro soluble (>250 mg S^{2-} /L) en el líquido, reacciona de manera inmediata con la concentración de plomo que se encuentre soluble en entrada del sistema. La eficiencia de remoción de plomo se mantuvo, durante 180 días, en $98.4 \pm 2.4\%$, independientemente de la concentración inicial de plomo soluble.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El material estudiado en esta fase (jal), registró altas concentraciones totales de As (139 mg/kg) y Pb (2298 mg/kg). El plomo soluble (5.3 mg/L), extraído por PECT, también rebasó la concentración máxima permitida en lixiviados, que le infiere características de peligrosidad a un residuo (NOM-052-ECOL-93). Los jales presentaron un patrón de distribución por tamaño de partícula (tamizado húmedo), del cual se determinó que las partículas menores a 45 μm fueron predominantes (44.2%), y en las que se encontró la mayor concentración de As (274 mg/kg), Pb (3340 mg/kg) y V (590 mg/kg). El balance metalúrgico confirmó que los elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb y V, prevalecen en dicha fracción (<45 μm), constituyendo el 44.2% de la masa total del material y más del 50% de cada elemento. Este resultado indica la factibilidad de un proceso de separación física como alternativa para el pre-tratamiento del material, ya que eliminando la fracción menor a 45 μm , la concentración de As, Cd, Cr, Ni, Pb y V en la fracción restante puede reducirse, concentrando los metales en un volumen menor de material.

Por otra parte, se observó que un incremento en el tiempo de lavado (> 4 h) del material, no mejora significativamente la extracción de Pb. La eficiencia de remoción del metal por las soluciones de lavado fue: ácido EDTA 0.1 M (79%) > HCl 1.0 M (70%) > ácido cítrico 0.1M (57%). El estudio demostró que la lixiviación de Pb, a partir de los jales, por agua meteórica es mínima (0.6%). Con base en lo anterior, con el objeto de extraer (disolver) eficientemente Pb de un material para su posterior tratamiento, puede recomendarse el empleo de soluciones de EDTA 0.1 M ó HCl 1.0 M.

Del estudio preliminar de electrorremediación, se determinó que con una intensidad de corriente de $7.14 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, electrodos de titanio recubiertos de óxido de rutenio, y agua como solución electrolítica, es posible remover hasta $\sim 0.16 \text{ mg/L}$ de plomo (Pb^{2+}) en la solución contenida en el compartimento catódico (-). Aunque es necesario realizar más estudios de remoción/migración de metales, los resultados preliminares indican que la utilización de esta técnica podría ser factible para la remediación de materiales contaminados con plomo, con una baja inversión de energía.

Del tratamiento de S/E, se determinó que el contenido de Pb soluble en lixiviados: (i) disminuyó (> 70%) al aumentar la proporción de cemento (30%) en los monolitos; (ii) no cambió significativamente con el incremento en el tiempo de fraguado. Los resultados indican que la S/E con cemento Pórtland tipo I, en una proporción de 30% (96 h. de fraguado), es un método adecuado para estabilizar el Pb contenido en jales con características fisicoquímicas similares.

Pruebas preliminares al arranque del reactor utilizado para evaluar la factibilidad de un proceso de biorremediación, determinaron que: (i) el consumo más eficiente de sulfato (91.5%) y la máxima producción de sulfuro por BSR (14 días), se obtiene con una relación molar DQO/sulfato de 0.66; (ii) la utilización de celulosa como fuente de carbono durante el proceso biológico de formación de sulfuros, es técnicamente factible. El biorreactor, se ha mantenido operando de manera estable y continua durante 180 días, independientemente del incremento en la concentración de Pb en la entrada del sistema, obteniendo: (i) $\sim 70\%$ de consumo del sulfato inicial ($\sim 1500 \text{ mg/L}$); (ii) $\sim 75\%$

de eficiencia en la producción de sulfuro (270 mg/L); (iii) ~98.4% de eficiencia de remoción del Pb soluble. Esta serie de resultados demuestra que un biorreactor inoculado con BSR, operado en las condiciones estudiadas, tiene la capacidad de remover eficientemente hasta 23.4 mg/L de Pb en solución.

Es importante resaltar que el efluente líquido obtenido por el lavado del material, con una solución de EDTA 0.1 M ó de HCl 1.0 M, puede utilizarse eficientemente como alimentación para el reactor, obteniendo así un tratamiento integral para la remediación de un material contaminado con plomo, con características similares al material estudiado durante esta fase del proyecto.

Por los resultados derivados de esta fase del proyecto puede sugerirse, de manera preliminar, que por las condiciones específicas del sitio y, debido a las características fisicoquímicas del material estudiado, su presencia en el sitio, no implica un riesgo ambiental, ya que los elementos con altas concentraciones totales (As y Pb), no se encuentran biodisponibles. Es importante mencionar la necesidad de continuar la evaluación de la S/E y el resto de las tecnologías, en términos de la estabilidad del metal en el tiempo.

Asimismo, en una segunda etapa del proyecto, será de gran importancia demostrar la eficiencia de las tecnologías a través de estudios con los suelos y sedimentos de la zona, así como con estudios metalúrgicos que serán desarrollados por el COREMI, en el marco de un acuerdo de colaboración CENICA-COREMI.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barkay, T. y J. Schaefer. 2001. Metal and radionuclide bioremediation: issues, considerations and potentials. *Current Opinion in Microbiology*. 4: 318-323.
2. Becerril, J. y Navarrete, M.E. 1993. Recopilación, aplicación y evaluación de las tecnologías de estabilización/solidificación para el tratamiento de residuos peligrosos. *CENAPRED. Coordinación de Investigación*. 96 pp.
3. Bosecker, K. 2001. Microbial leaching in environmental clean-up programs. *Hydrometallurgy*. 59: 245-248.
4. Comisión Nacional del Agua (en línea). 2004. Lámina de lluvia mensual estatal. Octubre 2004. Servicio Meteorológico Nacional. <http://smn.cna.gob.mx/>
5. Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 1992. Monografía geológico-minera del estado de Morelos. Primera Edición. *COREMI*, México, Mapa geológico de Morelos.
6. Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J.; Hjelm, O.; Kosson, D.S.; Sawell, S.E. van der Sloot, H.A. and J. Vehlow. 1997. Municipal Solid Waste Incinerator Residues. *Studies in Environmental Science* 67. *Elsevier Science* 975 pp.
7. Diario Oficial de la Federación (DOF). 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. 2 de julio 1993.
8. Diario Oficial de la Federación (DOF). 2002. Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-052-ECOL-2001, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y el listado de los residuos peligrosos. 26 de julio de 2002. pp: 15 - 58.
9. Eccles, H. 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?. *Trends in Biotechnology*. 17: 462-465.
10. Ehlers, L.J. y Luthy, R.G. 2003. Contaminant bioavailability in soil and sediment. *Environmental Science and Technology*. August: 292-302.
11. Freeman, M. H. 1998. Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. Second edition. *McGraw-Hill*. 1437 pp.
12. Gadd, G.M. 2000. Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*. 11: 271-279.
13. INEGI, 2004 (en línea). Información geográfica del estado de Morelos. Disponible en Internet <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/mor/geolo.cfm>
14. Ko, S.-O.; Schlautman, M. A y Carraway, E. R. 2000. Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenantrene from a model clay soil. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1535-1541.
15. Lens, P. N, A. Visser, L.W. Janssen, P. Hulshoff y G. Lettinga. 1998. Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewater. *Critical Reviews Environmental Science & Technology*. 28(1):41-88
16. Lovley, D.R. y J.D. Coates. 1997. Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Biotechnology*. 8: 285-289
17. Meagher, R.B. 2000. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, 3:153-162.
18. Milhous y Fleming. 2004. Suspended and substrate sediment sizes of the lower Rio Puerco, New Mexico. *Hydrology Days*. 157-166.
19. Morelos. 2004. Secretaría de Turismo. Gobierno del Estado de Morelos. <http://www.morelostravel.com>
20. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. *Diario Oficial*, 31/Dic/2002.
21. New South Wales (NSW) Government's portal. 2002. Cation exchange capacity. *State of New South Wales, Department of Primary Industries Service NSW*. <http://www.agric.nsw.gov.au/reader/soil-types-structure/ss393-cation-exchange.htm>
22. Peters, R. W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Material*. 66 (1): 151-210.

23. Prasad, M.N. y Freitas, H.M. 2003. Metal hyperaccumulation in plants - biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology*. 6 (3): 285 - 321. <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/6>
24. Riser-Roberts, E. 1998. Remediation of petroleum contaminated soils. *Lewis Publishers*. USA
25. Rosas A., G. Encarnación y S. Flores. 2003. Estabilización y solidificación de cenizas provenientes de la la incineración de residuos peligrosos. *Reporte de Investigación*. Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental - Instituto Nacional de Ecología
26. Ruwisch, C. R. 1985. A quick method for the determination of dissolve and precipitated sulfide in culture of sulfate reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*. 4 (1). 33-36.
27. Sachs, P.D. 1999. Edaphos: Dynamics of a Natural Soil System. pp: 152-153.
28. Salt, D. E., Smith, R.D. y Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 49: 643-668.
29. Secretaría del Medio Ambiente del D.F. 2002. Bases conceptuales y de diagnóstico del programa para la prevención y manejo integral de residuos peligrosos en la Zona Metropolitana del Valle de México. pp: 307 - 338.
30. Sellers, K. 1999. Fundamentals of hazardous waste site remediation. *Lewis Publishers*. 326 pp
31. SEMARNAP. 2000. Identificación y Caracterización de Sitios Contaminados con Residuos Peligrosos. 19 Pág. Información proporcionada por la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. INE, México.
32. SEMARNAT. 2002. Sistema Nacional de Información Ambiental. <http://sepultura.semarnat.gob.mx/upsec/programas/comision/opinver.html>
33. The Mineral Database-mindat.org. 2004. Mineralogía de Huautla, Municipio de Tlaquiltenango, Morelos. <http://www.mindat.org/index.php>
34. U.S. Environmental Protection Agency. 1996. *A Citizen's Guide to In Situ Soil Flushing*, Technology Fact Sheet, EPA/542/F-96/006.
35. U.S. Environmental Protection Agency. 1997. Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. Office of Solid Waste and Emergency Response. *Technology Innovation Office*. Washington D.C. 48 pp.
36. U.S. Environmental Protection Agency. 1997a. Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb. *Engineering Bulletin*. EPA/540/S-97/500. 20 pp.
37. U.S. Environmental Protection Agency. 2001. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. <http://www.epa.gov/TIO>.
38. Van Cauwenberghe, L. 1997. Electrokinetics. Technology evaluation reports TO-97-03. *GWRTAC E series*. USA. <http://www.gwrtac.org>
39. Van Deuren, J.; Wang, Z. y Ledbetter, J. 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3^a Ed. *Technology Innovation Office, EPA*. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
40. Virkutyte J., M. Sillanpää y P. Latostenmaa. 2002. Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The Science of the Total Environment*. 289: 97-121.
41. Volesky, B y Z.R. Holan. 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*. 11 (3): 235-250.
42. Volke, T.L. y J.A. Velasco. 2002. Tecnologías de remediación para suelos contaminados. *Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT)*. 64 pp. México. ISBN: 968-817-557-9.
43. Washington State University (WSU). 2004. Cation-Exchange Capacity (CEC). <http://soils.tfrec.wsu.edu/webnutritiongood/soilprops/04CEC.htm>.
44. Youmans R. O., T. E. Mc Neel y W. Lutey. 2002. Dimethyl Carbamate and the Environmental Protection Agency. *Lutey Buckman Laboratories Inc.* http://awe.org/members/publications/analyst/2002/winter/environmental_agency.htm