

## TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO MEJORADO PARA LA REMOCIÓN DE METALES DE SUELOS CONTAMINADOS POR PASIVOS AMBIENTALES MINEROS

Enhanced electrochemical treatment for the removal of metals from soils contaminated due to mining environmental liabilities

Carlos Franco TORRES ZEVALLOS<sup>1</sup>, Odón Román SÁNCHEZ-CCOYLLO<sup>1\*</sup>  
y Edgar Avelino MARCELINO TARMEÑO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional Tecnológica de Lima Sur, Av. Bolívar s/n, sector 3 grupo 1, Villa El Salvador, 15834, Lima, Perú.

\*Autor para correspondencia: [osanchez@untels.edu.pe](mailto:osanchez@untels.edu.pe)

(Recibido: enero 2021; aceptado: agosto 2023)

Palabras clave: plomo, cadmio, zinc, ácido nítrico, residuos mineros.

### RESUMEN

Los pasivos ambientales mineros (PAM) son residuos con alta carga de metales que tienen el potencial de contaminar el suelo circundante, afectar negativamente la calidad del agua y aire, degradar los ecosistemas y provocar efectos tóxicos en la salud humana. Este estudio utilizó el tratamiento electroquímico como técnica de remediación para descontaminar un suelo afectado por PAM. A través de un diseño factorial mixto se investigó los efectos de las soluciones de mejora, ácido acético y ácido nítrico, y tres distancias del suelo respecto al ánodo, sobre la concentración residual y distribución espacial unidimensional de Pb, Cd y Zn. Los ensayos se realizaron por triplicado, en celdas de acrílico, durante cinco días, sometidos a 30 V de potencia y con ácido nítrico como fluido catódico. Los resultados demostraron que el ácido nítrico reduce 4.0, 11.5 y 11.3 veces el contenido de Pb, Cd y Zn en comparación con el ácido acético, es decir, que los mayores porcentajes de remoción del Pb, Zn y Cd fueron 40, 34 y 23 % respectivamente, al emplear ácido nítrico. Asimismo, la distribución espacial unidimensional de los metales en el suelo después del tratamiento, no fue un gradiente de concentración creciente desde la región anódica hacia la región catódica, sino una tendencia homogénea. Por tanto, emplear ácido nítrico como fluido de mejora confirmó la viabilidad del tratamiento electroquímico, aunque se debería potenciar en otras condiciones experimentales para alcanzar mayores tasas de remediación.

Key words: lead, cadmium, zinc, nitric acid, mining waste.

### ABSTRACT

Mining environmental liabilities (MEL) are metal-intensive wastes that have the potential to contaminate the surrounding soil, adversely affecting water and air quality, degrading ecosystems, and causing toxic effects on human health. This study used electrochemical treatment as a remediation technique to decontaminate soil affected by MEL. Through a mixed factorial design, the effects of the improvement solutions, acetic acid, and nitric acid, and three distances from the soil with respect to the anode, on the residual concentration and one-dimensional spatial distribution of Pb, Cd, and Zn

were investigated. The tests were carried out in triplicate, in acrylic cells, for five days, submitted to 30 V of power, and with nitric acid as cathode fluid. The results showed that nitric acid reduces 4.0, 11.5, and 11.3 times the content of Pb, Cd, and Zn compared to acetic acid, that is, the highest removal percentages of Pb, Zn, and Cd were 40, 34, and 23 %, respectively, when using nitric acid. Moreover, the one-dimensional spatial distribution of metals in the post-treatment soil was not an increasing concentration gradient from the anode region to the cathodic region, but was rather a homogeneous trend. Therefore, using nitric acid as the enhancement fluid confirmed the viability of the electrochemical treatment, although it should be enhanced under other experimental conditions to achieve higher remediation rates.

## INTRODUCCIÓN

Los metales en el suelo tienen un origen natural por la erosión de las rocas, sin embargo, hoy es la actividad humana quien realiza los mayores aportes (Koller y Saleh 2018). Industrias como la minería generan residuos con alto contenido de metales, que al ser abandonados se convierten en pasivos ambientales mineros (PAM), y cuando se dispersan alteran la calidad del suelo. Este último se transforma además en fuente directa o indirecta de metales con el potencial de causar efectos tóxicos en la salud de las personas, afectar negativamente la calidad del agua y aire, y degradar los ecosistemas (Wuana y Okieimen 2014, Kunhikrishnan et al. 2018, López 2021).

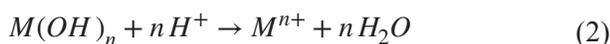
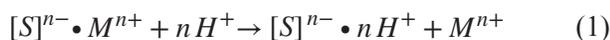
El tratamiento electroquímico es una técnica largamente aceptada en la remediación de suelos contaminados con metales (Wang et al. 2021). Tiene como principio teórico que la aplicación de corriente continua de baja intensidad, del orden de los mA/cm<sup>2</sup>, entre un ánodo y un cátodo ubicados sobre un suelo contaminado y total o parcialmente saturado, origine el desplazamiento de iones inorgánicos, moléculas orgánicas polares, agua intersticial y partículas cargadas hacia los electrodos (Acar y Alshawabkeh 1993, USEPA 2007, Muñoz et al. 2016, Dos Santos et al. 2020). Estos últimos, el cátodo y ánodo, son sumergidos en compartimentos con soluciones electrolíticas para mejorar la conductividad eléctrica del sistema, lo que permite un flujo dirigido de los contaminantes y evita su dispersión fuera del área de tratamiento (De la Rosa et al. 2007, Pichtel 2019). El desplazamiento de los metales a través del suelo implica los procesos de electromigración, electroósmosis, electroforesis, y es influenciado por la electrólisis del agua (Upadhyay y Chakma 2021). El primero es definido como el movimiento de los iones disueltos en el agua intersticial hacia los electrodos de carga opuesta (Reddy y Cameselle 2009). La electroósmosis es el flujo neto de agua a través de los poros del suelo en

dirección a uno de los electrodos, y la movilización de partículas coloidales suspendidas en la solución del suelo por acción del campo eléctrico es la electroforesis (Ifon et al 2019). La electrólisis por su parte es la disociación de moléculas del agua a causa de la energía eléctrica, es decir, ocurre una reacción de reducción en el cátodo para producir OH<sup>-</sup> y liberar hidrógeno gaseoso, mientras que en el ánodo se da la oxidación para formar H<sup>+</sup> y liberar moléculas de oxígeno. Debido a la electromigración, en el suelo los H<sup>+</sup> generan un frente ácido con dirección al cátodo, y los OH<sup>-</sup> electrogenerados inducen un frente alcalino en sentido contrario (Cameselle y Reddy 2019).

La remediación electrocinética se ha utilizado para contaminantes orgánicos o radiactivos (Xiao et al. 2020, Saini et al. 2021), sin embargo, los mejores resultados se han obtenido en los metales y metaloides como el As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, al alcanzar tasas de eliminación por encima del 90 % a nivel de laboratorio (Yuan et al. 2017, Zhou et al. 2018, Wang et al. 2021, Xu et al. 2021), básicamente a través de la electromigración y electroósmosis como mecanismos de desplazamiento fuera del suelo de los iones metálicos Cd<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, entre otros (Cameselle y Pena 2016).

La movilidad o disponibilidad de los metales en el suelo es una condición fundamental para un eficiente electrodesplazamiento, y depende en gran medida del pH. Condiciones de acidez como las que se generan en la región anódica por la electrólisis del agua, favorecen la movilidad de los metales ya que solubilizan los hidróxidos o sales metálicas y se produce su desadsorción en los sitios de intercambio catiónico. No obstante, el frente básico generado en el cátodo limita el movimiento de los metales al formar precipitados y evitar su reducción o migración hacia el fluido catódico, proceso que puede ser inhibido con la adición controlada de ácidos (Cameselle 2015, Liu et al. 2018). En consecuencia, es frecuente potenciar la movilidad de los metales en el suelo con

soluciones ácidas, pues los iones  $H^+$  no sólo inducen la desadsorción y disolución de cationes metálicos (ecuación 1 y ecuación 2 respectivamente), sino que también neutralizan los  $OH^-$  electrogenerados en el cátodo. Se emplean ácidos muy solubles, biodegradables, poco reactivos con el suelo y que no formen sales insolubles con los metales, como los ácidos acético, nítrico, cítrico y etilendiaminotetraacético; pero se evita el uso excesivo ya que podría neutralizar el potencial zeta de los poros del suelo y limitar la electroósmosis (Rajeshwar y Ibanez 1997, Cameselle 2015, Cameselle y Pena 2016, Gu et al. 2018, Liu et al. 2018, Xu et al. 2021). Otros factores a tener en cuenta durante el tratamiento electroquímico son el grado de humedad y conductividad eléctrica del suelo. Teóricamente los suelos saturados y con buena conductividad son favorables, pues la transferencia de corriente eléctrica tendrá mínima resistencia al no haber poros vacíos. Sin embargo, algunos estudios han demostrado altas tasas de remoción de metales con sólo 56 % de saturación, lo que demuestra que el porcentaje de humedad óptimo varía con el tipo de suelo (Oonnittan et al. 2009, Meuser 2013, Santos et al. 2018).



Donde " $M$ " es el metal, " $n$ " su estado de oxidación y " $S$ " el suelo.

Con base en lo expuesto, sobre la fuerte influencia del pH en la remoción de metales durante el tratamiento electroquímico, y del interés por el estudio de un suelo afectado por pasivos ambientales mineros, este trabajo tuvo como objetivos i) determinar el tipo de solución de mejora idónea para reducir la concentración del Cd, Pb y Zn (ácido acético o ácido nítrico); y ii) evaluar la distribución espacial unidimensional de los metales, condicionada por la electrólisis del agua.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Características del suelo

El suelo contaminado con Cd, Pb y Zn fue recolectado de un área con antecedentes de uso minero en la región Pasco, Perú (**Fig. 1**), y se muestreó la capa superficial (0-30 cm) con herramientas manuales. El suelo fue liberado manualmente de gravas y secado a temperatura ambiente durante 48 horas, luego fue

triturado y pasado a través de un tamiz de 2 mm de diámetro de malla. La textura del suelo fue analizada por el método del hidrómetro de Bouyoucos; el pH se midió con un potenciómetro en la suspensión suelo-agua 1:1, misma relación empleada para la lectura de la conductividad eléctrica (CE); la materia orgánica (MO) se determinó por el método Walkley y Black; la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por la técnica de saturación del suelo con acetato de amonio (pH 7.0), y la concentración de metales se cuantificó por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) (Bahemmat et al. 2016). Las propiedades del suelo se observan en el **cuadro I**.



**Fig. 1.** Inmediaciones de los pasivos ambientales mineros, Pasco, Perú.

**CUADRO I.** PROPIEDADES DEL SUELO.

Parámetro	Valor
Textura:	
Arena (%)	53
Limo (%)	36
Arcilla (%)	11
Clase textural	Franco arenoso
pH (unidades de pH)	6.70
CE (dS/m)	2.52
CaCO <sub>3</sub> (%)	1.40
Materia orgánica (%)	14.34
CIC (cmol+/kg)	22.40
Concentración total:	
Pb (mg/kg)	834.0
Cd (mg/kg)	14.3
Zn (mg/kg)	2130.8

Nota: CE = conductividad eléctrica; CIC = capacidad de intercambio catiónico.

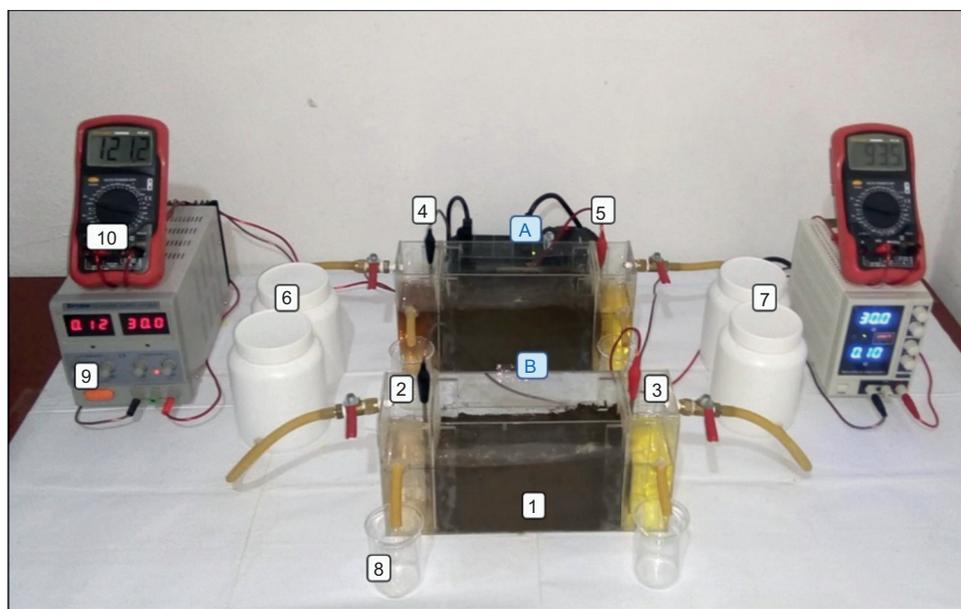
### Celda electroquímica

Las celdas a escala de laboratorio fueron diseñadas con geometría rectangular (30 cm de largo, 8 cm de ancho y 15 cm de alto) y construidas de acrílico transparente de 2 mm de espesor (**Fig. 2**). Disponen de tres compartimentos, dos laterales para los fluidos anódicos y catódicos (5 cm × 8 cm × 15 cm), y uno central para la muestra de suelo contaminada (20 cm × 8 cm × 15 cm) (Bahemmat et al. 2016). Tienen una configuración abierta para liberar los gases generados por la electrólisis del agua y facilitar la medición del pH del suelo (Boulakradeche et al. 2015). En la parte lateral de los compartimentos catódicos se abrieron orificios a los 9 cm de altura para purgar el exceso de fluido por el fenómeno electroosmótico. Se utilizaron placas de acrílico de 8 cm × 15 cm con perforaciones de 0.5 cm de diámetro, recubiertos con papel filtro Whatman del número 40 para separar los fluidos de las muestras de suelo y servir como dispersores de flujo (Yuan et al. 2017, Mohamadi et al. 2019). Los electrodos fueron láminas de acero AISI 304 (6 cm × 7 cm), material resistente a la oxidación, buen conductor de la electricidad y de bajo costo (Escobar y Ocas 2016). La fuente de corriente continua (UNI-T) se conectó a cada celda, y entre ellos se instaló un multímetro (Prasek PR-85, China) para medir la intensidad de la corriente. Además, durante los ensayos el pH y la conductividad eléctrica fueron medidas con sensores marca Hanna (HI-98103, Estados Unidos).

### Diseño experimental

Se estableció un diseño factorial mixto para evaluar los efectos de cambio de las variables “tipo de solución de mejora” y “distancia en el suelo respecto al ánodo”, sobre las concentraciones de Cd, Pb y Zn en el suelo. Las unidades experimentales fueron 18 muestras de suelo, ya que los ensayos se realizaron por triplicado bajo las condiciones experimentales del **cuadro II**. Para ello, las muestras de suelo de 1.3 kg fueron humectadas en relación 1:0.6 (g/mL) con ácido acético (EK-1) o ácido nítrico (EK-2), y se mantuvieron en reposo durante 2 h. Luego se empaquetaron y compactaron en el compartimento central de celda hasta una altura de 10 cm. Los fluidos anódicos y catódicos se llenaron hasta los 9 cm (360 mL), 1 cm por debajo del suelo para evitar la mezcla superficial de las soluciones; además, fueron actualizados cada 12 h para mantener la conductividad eléctrica del sistema y controlar fundamentalmente el pH del entorno catódico (Bahemmat et al. 2016, Masi 2017, Ayyanar y Thatikonda 2020).

Todos los ensayos se realizaron durante cinco días bajo un potencial constante de 30 V, equivalente a un campo eléctrico de 1.5 V/cm. Se monitoreó la intensidad de corriente eléctrica cada 2 h las primeras 12 h, luego cada 24 horas. La medición del pH y la conductividad eléctrica de los fluidos anódicos y catódicos se realizó cada 2-3 h al insertar directamente los sensores. La lectura de pH del suelo se efectuó



**Fig. 2.** Celda electroquímica: 1) suelo contaminado; 2) compartimento catódico; 3) compartimento anódico; 4) cátodo; 5) ánodo; 6) fluido catódico de reserva; 7) fluido anódico de reserva; 8) recipiente para el exceso de fluido electro-osmótico; 9) fuente de voltaje; 10) multímetro.

**CUADRO II.** CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Parámetros	Experimento I EK-1	Experimento II EK-2
Solución humectante del suelo	Ácido acético 0.1 M	Ácido nítrico 0.1 M
Distancia en el suelo respecto al ánodo (cm)	0-6, 6-12, 12-18	
Diferencia de potencial (V)	30	
Campo eléctrico (V/cm)	1.5	
Tiempo de tratamiento (día)	5	
Fluido del compartimento anódico	Agua destilada	
Fluido del compartimento catódico	Ácido nítrico 0.1 M	
Masa de la muestra de suelo (kg)	1.3	

finalizado cada ensayo (Bahemmat et al. 2016, Saberi et al. 2018, Tang et al. 2018).

Después del tratamiento los fluidos anódicos y catódicos se trasvasaron a recipientes vacíos y el suelo se dividió en tres submuestras de posiciones relativas al ánodo 0-6 cm, 6-12 cm y 12-18 cm, las cuales fueron analizadas en contenido de Cd, Pb, y Zn por el método de digestión ácida (USEPA 1996). Con los resultados se calculó la eficiencia de remoción ( $\eta_i$ ), ecuación 3, donde  $C_{oi}$  es la concentración inicial y  $C_{fi}$  es la concentración final del metal  $i$ , ambos en mg/kg (Bahemmat et al. 2016). Además, el consumo de energía de cada experimento se estimó con la ecuación 4, donde  $E_u$  es el consumo total de energía por unidad de masa (kWh/kg),  $m_s$  es la masa de suelo (kg),  $V$  es el voltaje constante (V), e  $I$  es la intensidad de corriente eléctrica (A) en el tiempo “ $t$ ” (Kremer et al. 2018).

$$\eta_i(\%) = \left( \frac{C_{oi} - C_{fi}}{C_{oi}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$E_u = \frac{1}{m_s} \int_0^t V I dt \quad (4)$$

## RESULTADOS

### Variación del pH y CE de los fluidos

La **figura 3a** muestra que el pH del fluido anódico en los ensayos EK-1 y EK-2 descendió gradualmente de 5.2 a 2.6 después de 2 h. Posterior a ello se sostuvo alrededor de 2.0 hasta las 12 h, instante en el que se actualizó el fluido, de modo que los resultados ulteriores fueron similares hasta completar los 5 d de tratamiento. Por el contrario, según la **figura 3b** el pH del fluido catódico incrementó desde 1.3 hasta 10.3 durante las primeras 8 h para el ensayo EK-1, y

viró de 1.3 hasta 11.9 a las 10 h en la prueba EK-2, luego del cual, ambos ensayos fluctuaron alrededor de 12.0, fenómeno que se procuró evitar al actualizar el fluido cada 12 h. Con estos resultados se demostró que existe una tendencia a generar condiciones muy ácidas en el compartimento anódico y condiciones alcalinas en el compartimento catódico, producto de la electrólisis del agua.

La CE del fluido anódico se observa en la **figura 4a**. Ascendió durante las primeras 12 h de 0 a 6302  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (EK-1) y de 0 a 7293  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (EK-2), luego descendió a 0 por la actualización del fluido. Este ciclo se repitió cada 12 h, de manera que los resultados tuvieron la misma tendencia. Se observa en la **figura 4b** que la CE del fluido catódico disminuyó desde 8102  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 6851  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en EK-1 y en EK-2 se redujo de 8102  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 5924  $\mu\text{S}/\text{cm}$  después de 8 h, a continuación de ello, las cifras en ambos experimentos se mantuvieron en torno a 6500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ciclo que se repitió cada 12 h. De los resultados se puede inferir que la CE del fluido anódico se incrementó posiblemente por la migración de iones desde el suelo y por los iones  $\text{H}^+$  electrogenerados, mientras que la CE del fluido catódico disminuyó potencialmente por el desplazamiento de los  $\text{OH}^-$  electrogenerados y por la precipitación de los cationes metálicos.

### Consumo de energía

La intensidad de corriente eléctrica ( $I$ ) versus el tiempo se muestra en la **figura 5**. Para la prueba EK-1 se observó que durante las primeras 10 h la  $I$  se incrementó de 0 a 97 mA, luego alcanzó un pico de 121.7 mA a las 72 h, para posteriormente fluctuar en 115 mA. La prueba EK-2 alcanzó rápidamente un pico máximo de 154 mA a las 4 h, luego descendió lentamente hasta las 24 h y se mantuvo cerca de 95 mA. Se interpreta entonces que, en la prueba EK-2 la migración de iones fue más intensa durante las primeras horas, pero descendió en el tiempo

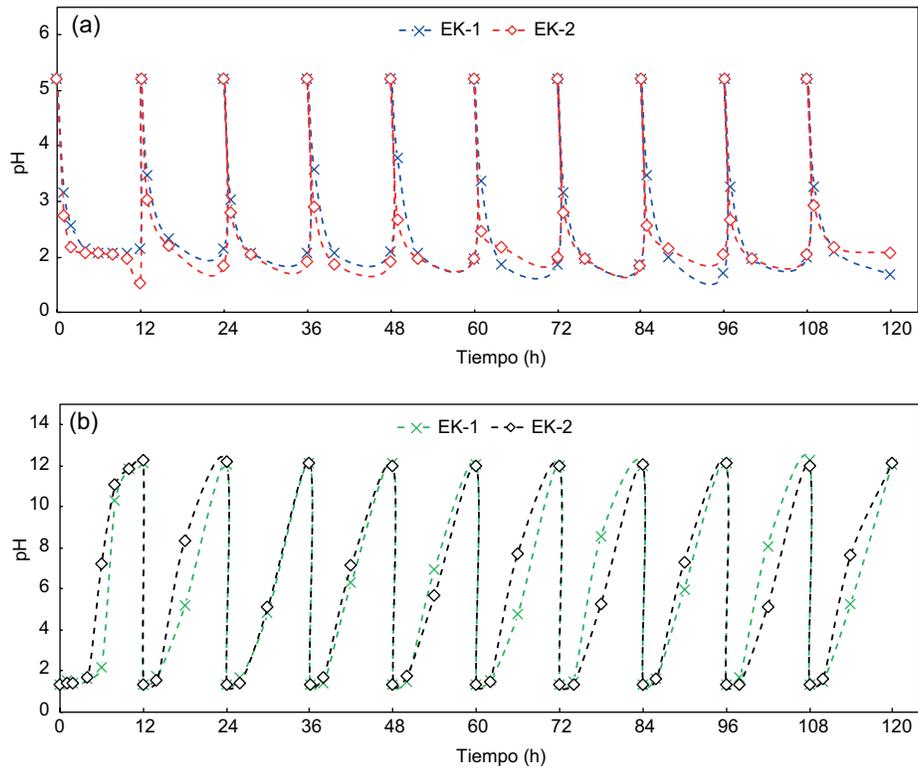


Fig. 3. pH del fluido a) anódico, b) catódico (EK-1 = ensayo con ácido acético y EK-2 = ensayo con ácido nítrico).

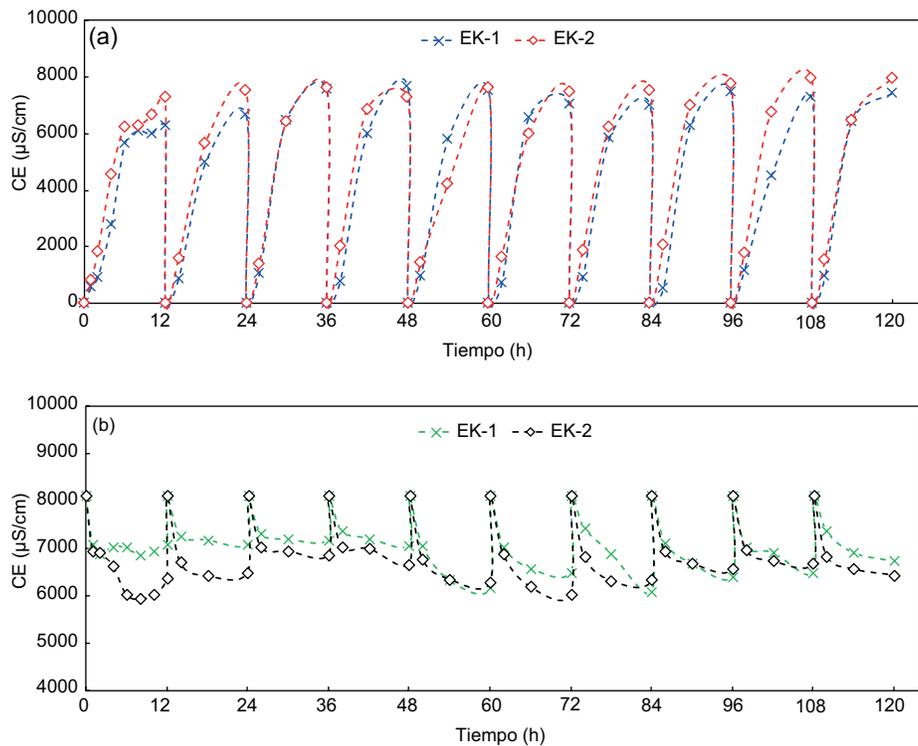
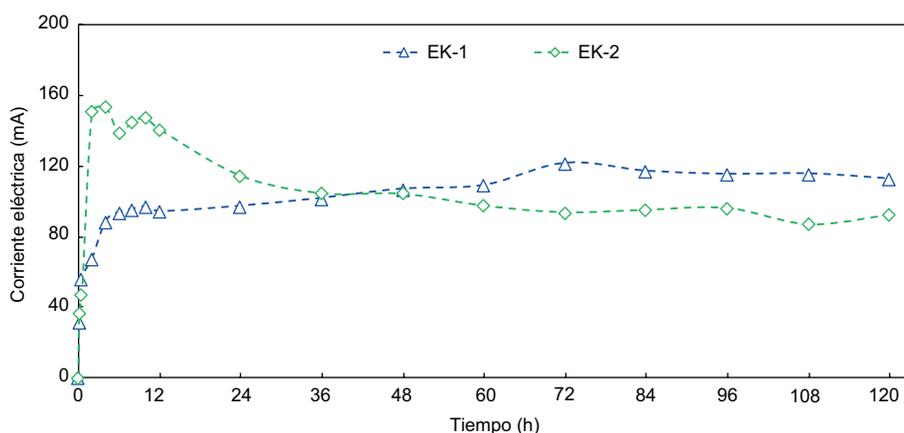


Fig. 4. Conductividad eléctrica del fluido a) anódico, b) catódico (EK-1 = ensayo con ácido acético; EK-2 = ensayo con ácido nítrico).



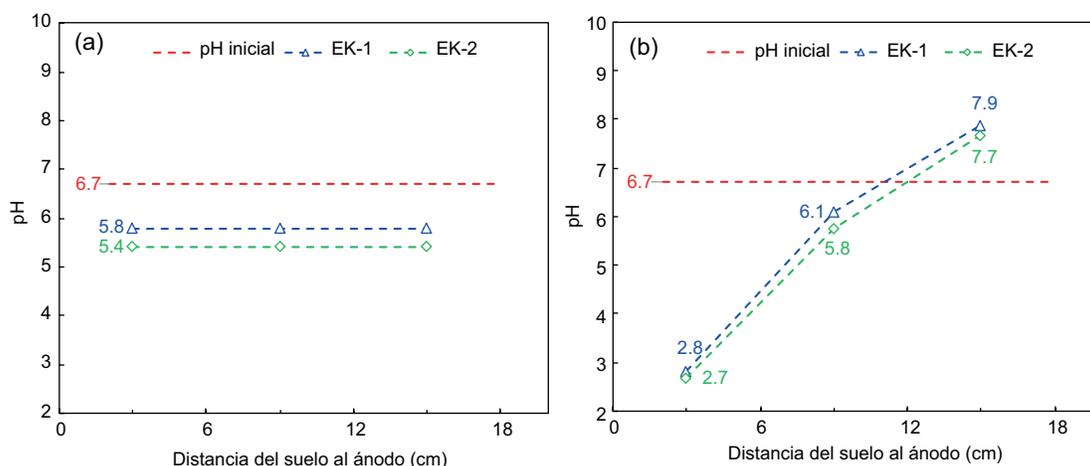
**Fig. 5.** Variación de la corriente eléctrica en función del tiempo (EK-1 = ensayo con ácido acético; EK-2 = ensayo con ácido nítrico).

probablemente por el agotamiento de los iones en el suelo. El ensayo EK-1 por su parte mostró un flujo cuasi-constante en el tiempo, posiblemente por la reducida disponibilidad de iones. El consumo de energía eléctrica resultó en 0.31 y 0.29 kWh/kg de suelo para los ensayos EK-1 y EK-2, lo cual indica un gasto energético prácticamente equivalente en ambos tratamientos.

### pH del suelo

Inicialmente vemos en la **figura 6a** que el pH del suelo sin tratar fue 6.7, 5.8 para el suelo humectado con ácido acético (EK-1) y 5.4 para el suelo saturado con ácido nítrico (EK-2). La **figura 6b** muestra la formación de gradientes de pH similares en ambos

ensayos después del tratamiento; una sección de suelo próxima al ánodo fuertemente ácida, una fracción central de ligera a moderadamente ácida y una sección cercana al cátodo de ligera a moderadamente alcalina. En EK-1 el pH fue en promedio 0.2 unidades de pH mayor que el registrado en EK-2. Se demuestra que durante todo el proceso electroquímico EK-2 sostuvo un pH más ácido en el suelo que EK-1; uno y otro formaron en el tiempo gradientes de pH crecientes desde la región anódica hacia la región catódica, lo que fue influenciado por la electrólisis del agua. Además, debido a la constante actualización del fluido catódico, el suelo próximo a este compartimento (sección 12-18 cm), no se alcalinizó en mayor medida.



**Fig. 6.** pH del suelo a) pretratamiento electroquímico, y b) post-tratamiento electroquímico (EK-1 = ensayo con ácido acético; EK-2 = ensayo con ácido nítrico).

### Concentración residual del Cd, Pb y Zn

Los resultados de la concentración final de los metales se muestran en el **cuadro III** y la **figura 7**.

#### Cadmio (Cd)

La mayor tasa de eliminación de Cd se consiguió con el ácido nítrico (23 %), frente al 2 % obtenido por el ácido acético (**Fig. 7d**); es decir, el contenido de Cd disminuyó de 14.3 a 10.97 ppm en EK-2 y de 14.3 a 14.06 ppm en EK-1 (**Fig. 7b**). La distribución espacial unidimensional manifestó en la prueba EK-1 una acumulación de Cd en la sección 12-18 incluso mayor al valor inicial; EK-2 sin embargo, no mostró variación espacial relevante. Para el análisis estadístico, los datos respetaron los supuestos de normalidad, homocedasticidad y esfericidad. El ANOVA demostró que no existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Cd según el “tipo de solución de mejora” ( $F 5.267$ ;  $p$ -valor  $> 0.05$ ), y tampoco según la “distancia en el suelo respecto al ánodo” ( $F 0.310$ ;  $p$ -valor  $> 0.05$ ). Esto se visualiza en la **figura 7b**, ya que el cambio de nivel no significó una variación relevante en la respuesta para el ácido nítrico y ácido acético, fenómeno similar observable para las diferentes posiciones del suelo.

#### Plomo (Pb)

Se observa en la **figura 7d** que el máximo porcentaje de remoción fue 40 % al emplear ácido nítrico (EK-2), y sólo 10 % al utilizar ácido acético (EK-1), es decir, en promedio la concentración de Pb se redujo de 834 a 501.24 ppm, y de 834 a 747.36 ppm respectivamente (**Fig. 7a**). Respecto a la distribución espacial en el eje ánodo-cátodo, la prueba EK-1 evidenció un ligero pico de concentración en la sección 12-18 cm y un ligero valle en la sección

6-12 cm, mientras que EK-2 tuvo una distribución homogénea. Estadísticamente los datos cumplieron con los supuestos de normalidad, homocedasticidad y esfericidad para el análisis de varianza del diseño factorial mixto, y se demostró que existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Pb según el “tipo de solución de mejora” ( $F 31.726$ ;  $p$ -valor  $\leq 0.05$ ), mas no según la “distancia en el suelo respecto al ánodo” ( $F 0.356$ ;  $p$ -valor  $> 0.05$ ). Esto se aprecia en la **figura 7a**, donde el cambio de nivel implicó una mejor respuesta para el ácido nítrico que para el ácido acético, sin embargo, la variación de las tres posiciones del suelo es atribuible a errores de medición durante el análisis de concentración de Pb.

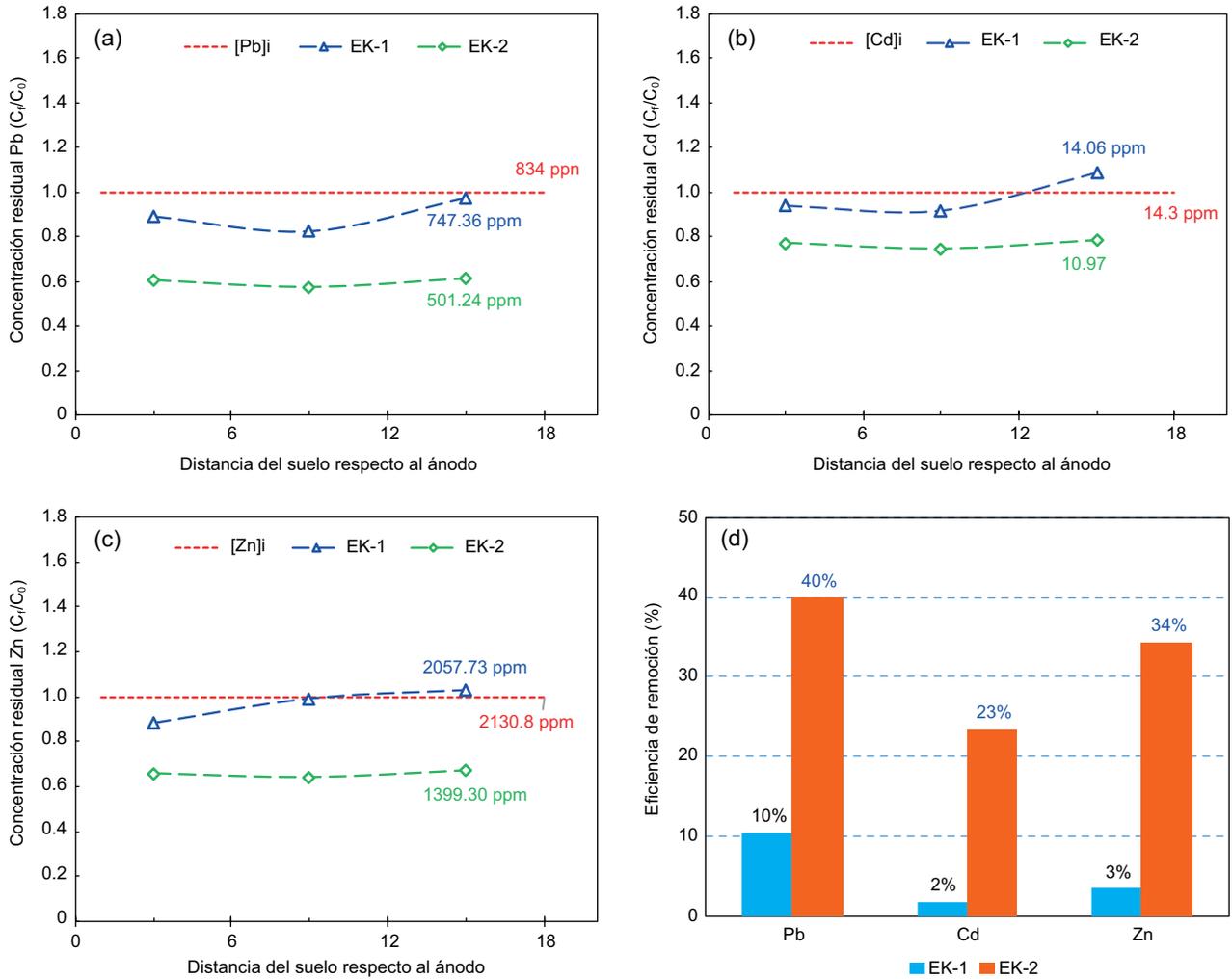
#### Zinc (Zn)

El tratamiento con ácido nítrico (EK-2) resultó más eficiente en la reducción de Zn, respecto al tratamiento con ácido acético (EK-1), 34 % versus 3 %; esto es, la concentración de Zn se redujo de 2130.8 a 2057.73 ppm en EK-1 y de 2130.8 a 1399.3 ppm en EK-2 (**Fig. 7c-d**). En relación con la distribución espacial en el eje ánodo-cátodo, la prueba EK-1 evidenció una meseta de concentración en las secciones 6-12 cm y 12-18 cm, mientras que EK-2 no generó picos ni valles relevantes. Estadísticamente los datos cumplieron con los supuestos de normalidad y esfericidad, pero no con la homogeneidad de varianzas, aun así, el ANOVA es robusto ante esta transgresión cuando el tamaño de los grupos es semejante (Pituch y Stevens 2015). Se demostró que existen diferencias significativas entre las medias de concentración de Zn según el “tipo de solución de mejora” ( $F 52.839$ ;  $p$ -valor  $\leq 0.05$ ), mas no según la “distancia en el suelo respecto al ánodo” ( $F 0.460$ ;  $p$ -valor  $> 0.05$ ); esto se aprecia en la **figura 7c**, donde la variación de nivel

**CUADRO III.** CONCENTRACIÓN RESIDUAL DE LOS METALES POST-TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO.

Metal (mg/kg suelo)	Tipo de solución de mejora	Distancia en el suelo respecto al ánodo			
		0-6 cm	0-6 cm	12-18 cm	
Cadmio [Cd] <sup>a</sup>	EK-1	Ácido acético	13.4 ± 1.7	13.1 ± 6.2	15.6 ± 2.1
	EK-2	Ácido nítrico	11.0 ± 2.5	10.7 ± 2.5	11.2 ± 2.5
Plomo [Pb] <sup>a</sup>	EK-1	Ácido acético	742.8 ± 196.8	685.9 ± 220.8	813.4 ± 33.7
	EK-2	Ácido nítrico	508.0 ± 120.6	480.7 ± 111.0	515.1 ± 110.9
Zinc [Zn] <sup>a</sup>	EK-1	Ácido acético	1878.6 ± 391.0	2108.2 ± 190.1	2186.3 ± 47.2
	EK-2	Ácido nítrico	1402.3 ± 286.9	1367.1 ± 289.6	1428.6 ± 289.8

Nota: <sup>a</sup>La concentración residual se expresó en su media y desviación estándar (M ± DE); EK-1 = ensayo con ácido acético; EK-2 = ensayo con ácido nítrico.



**Fig. 7.** Concentración residual del Pb (a), Cd (b) y Zn (c) en el suelo y las eficiencias de remoción asociadas (d). Nota: las concentraciones en las gráficas son los valores promedio; [Pb]<sub>i</sub> = concentración inicial del Pb; [Cd]<sub>i</sub> = concentración inicial del Cd; [Zn]<sub>i</sub> = concentración inicial del Zn; 1 ppm = 1 mg/kg; EK-1 = ensayo con ácido acético; EK-2 = ensayo con ácido nítrico.

implicó una mejor respuesta para el ácido nítrico, no obstante, el cambio de nivel de las posiciones del suelo es atribuible a errores de medición durante el análisis de concentración de Zn.

### DISCUSIÓN

Esta investigación demostró experimentalmente que, de acuerdo al tipo de solución de mejora, existe mayor reducción en la concentración del Cd, Pb y Zn en el suelo al emplear ácido nítrico en lugar de ácido acético, aunque estadísticamente tales diferencias sólo fueron significativas para el Pb y el Zn. Esto se

explica porque durante el pre-tratamiento el ácido nítrico redujo en mayor medida el pH del suelo que el ácido acético al aportar más iones H<sup>+</sup> (pH = 5.4 versus pH = 5.8), lo cual intensificó la desadsorción de los cationes y la disolución de los hidróxidos de Cd, Pb y Zn, para facilitar su desplazamiento fuera del suelo por acción del campo eléctrico (Fig. 8) (Rajeshwar y Ibanez 1997, Kim et al. 2009). Resultados similares fueron reportados por Hanay et al. (2009) para el Pb, por su parte Beyrami et al. (2009) no encontraron diferencia en los efectos del ácido acético y ácido nítrico para el Zn, y Giannis y Gidaracos (2005) demostraron mayor remoción de Cd con ácido nítrico.

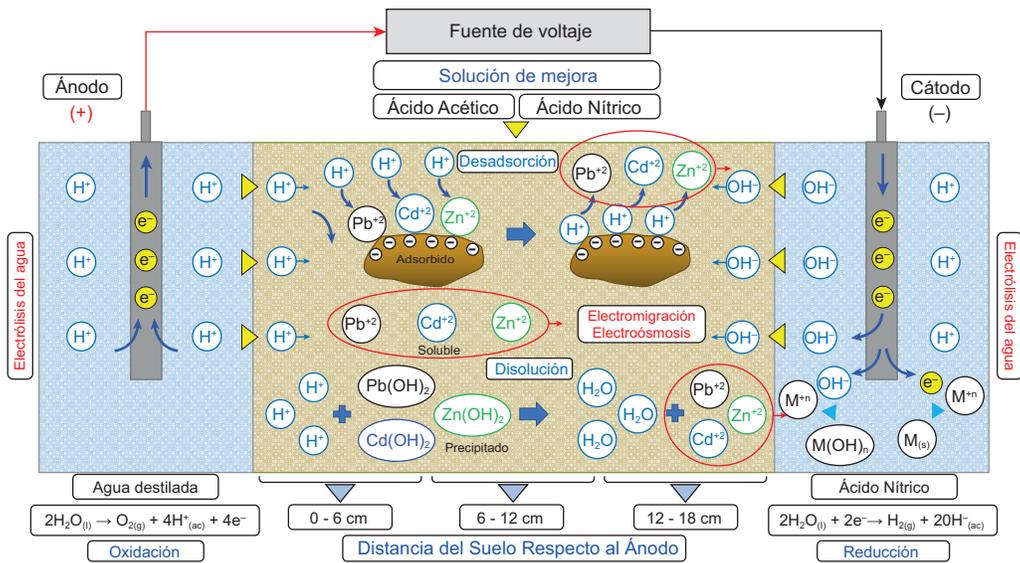


Fig. 8. Principales fenómenos electrocinéticos y reacciones químicas ocurridos durante la remoción de Pb, Cd y Zn.

En la comparación post-tratamiento de la concentración de Cd y Pb con el Estándar de Calidad Ambiental Peruano y del Zn con el Estándar de Calidad Ambiental Canadiense, ambos para un suelo de uso agrícola, resultó que ninguno estuvo por debajo de la normativa. Por consiguiente, para mejorar los porcentajes de remoción se sugiere incrementar el tiempo de tratamiento de 10 a 20 días y ampliar la capacidad del compartimento catódico, a fin de reducir la generación de hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) y minimizar la precipitación de los metales en el suelo.

Con referencia a la distribución espacial unidimensional del Cd, Pb y Zn en el suelo post-tratamiento electroquímico, esta investigación halló distribuciones homogéneas en el eje ánodo-cátodo y no hubo gradientes de concentración crecientes desde la región anódica hacia la región catódica, como los expuestos por Kim et al. (2001), Ait-Ahmed et al. (2016), Cameselle y Pena (2016), quienes explican tal fenómeno por la electrólisis del agua, es decir, que los iones  $\text{H}^+$  generados en el compartimento anódico facilitan la desadsorción, disolución y transporte de los metales del suelo adyacente, por lo que presenta las menores concentraciones. En contraste, los iones  $\text{OH}^-$  electrogenerados en el compartimento catódico reaccionan y forman precipitados (hidróxidos) de escasa movilidad con los cationes metálicos, acumulándose en el suelo próximo al cátodo. Las causas que evitaron los picos y valles de concentración en el suelo en esta investigación, fueron relacionados al uso de una solución ácida como fluido catódico

para neutralizar los  $\text{OH}^-$  electrogenerados y probablemente a un menor periodo de experimentación comparados con los otros estudios.

Con respecto a la intensidad de corriente eléctrica, se encontraron ascensos rápidos durante las primeras 12 h, seguidos de un descenso moderado cuando se utilizó ácido nítrico y una fluctuación cuasi-constante cuando se empleó ácido acético. Esto porque las condiciones iniciales de acidez permitieron alta disponibilidad de cationes en la solución del suelo, lo que explica el flujo intenso de corriente. Sin embargo, la disminución se dio porque una fracción de los iones se agotó y otra formó una zona de alta resistencia al precipitar cerca del compartimento catódico. El flujo cuasi-constante probablemente se debió a que la corriente continuó movilizandolos iones acetato u otros iones metálicos de mayor disponibilidad que el Cd, Pd y Zn (Al-Hamdan y Reddy 2008, Peng y Tian 2010). El consumo de energía eléctrica fue muy parecido en ambos ensayos, pero es recomendable utilizar ácido nítrico, ya que alcanzó mejores porcentajes de remoción.

## CONCLUSIONES

Las mejoras en el tratamiento electroquímico y las condiciones de pH en el suelo por la electrólisis del agua podrían afectar la eficiencia de remediación. Un ambiente ácido en el suelo tiende a mejorar la disponibilidad de los metales, por tanto, su

eliminación por el campo eléctrico sería factible. El presente artículo investigó la remediación electroquímica de un suelo contaminado con Cd, Pb y Zn por pasivos ambientales mineros al evaluar dos tipos de solución de mejora y diferentes secciones del suelo respecto al ánodo, para determinar su influencia en la concentración residual y distribución espacial unidimensional de los metales, además de cuantificar el consumo de energía eléctrica en cada tratamiento. A partir de ello, concluimos en lo siguiente:

De acuerdo al tipo de solución de mejora, se demostró que el ácido nítrico reduce 4.0, 11.5 y 11.3 veces la concentración de Pb, Cd y Zn del suelo en comparación con el ácido acético, aunque las diferencias estadísticas sólo fueron significativas para el Pb y Zn, es decir, que el tipo de solución de mejora para la remoción de Cd en esta investigación resultó indistinto. El ácido nítrico alcanzó porcentajes de remoción para el Pb, Cd y Zn de hasta un 40, 23 y 34 % respectivamente, en un suelo real, a escala de laboratorio, durante cinco días, sometido a 30 V de potencia y al emplear ácido nítrico en el control del pH del compartimento catódico.

La distribución espacial unidimensional de los metales en el suelo después del tratamiento electroquímico no tuvo gradientes de concentración crecientes desde la región anódica hacia la región catódica, sino tendencias homogéneas en el eje ánodo-cátodo. Esto se corroboró estadísticamente, ya que no fue significativa la influencia de la distancia en el suelo respecto al ánodo sobre la concentración residual del Cd, Pb y Zn.

A fin incrementar los porcentajes de remoción, se recomienda para futuras investigaciones utilizar soluciones de mejora más eficientes en la movilidad del Cd, evaluar mayores tiempos de experimentación, y considerar diferentes materiales y disposiciones de electrodos. Además, efectuar estudios previos de extracción secuencial del Cd, Pb y Zn en el suelo con el objetivo de identificar las fracciones de mayor movilidad y trabajar sobre ellos. Por último, evaluar la capacidad amortiguadora del suelo ante la posibilidad de ser un factor limitante para las soluciones ácidas de mejora.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional Tecnológica de Lima Sur por la disponibilidad del Laboratorio de Edafología de la Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, para realizar los ensayos

electroquímicos. Asimismo, a la empresa Activos Mineros SAC (AMSAC) por el apoyo brindado durante los trabajos de campo.

## REFERENCIAS

- Acar Y. y Alshwabkeh A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology* 27 (13), 2638-2647. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- Ait-Ahmed O., Derriche Z., Kameche M., Bahmani A., Souli H., Dubujet P. y Fleureau J. (2016). Electroremediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 100, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.12.002>
- Al-Hamdan A. y Reddy K. (2008). Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere* 71 (5), 860-871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.028>
- Ayyanar A. y Thatikonda S. (2020). Enhanced electrokinetic removal of heavy metals from a contaminated lake sediment for ecological risk reduction. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 30 (1), 12-34. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1783510>
- Bahemmat M., Farahbakhsh M. y Kianirad M. (2016). Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 312, 307-318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.038>
- Beyrami H., Neyshabouri M., Oustan S. y Ramezanzadeh H. (2009). Effect of different treatment on the efficiency of electrokinetic removal of Zn from a contaminated clay soil. *The Journal of Agricultural Science* 18 (4), 53-64.
- Boulakradeche M.O., Akretche D.E., Cameselle C. y Hamidi N. (2015). Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants. *Electrochimica Acta* 174, 1057-1066. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.091>
- Cameselle C. (2015). Electrokinetic remediation and other physico-chemical remediation techniques for in situ treatment of soil from contaminated nuclear and NORM sites. En: *Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and NORM sites* (L. Van Velzen, Ed.). Woodhead Publishing, Cambridge, Reino Unido, pp. 161-184. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16493-8>
- Cameselle C. y Pena A. (2016). Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals.

- Process Safety and Environmental Protection 104, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.002>
- Cameselle C. y Reddy K.R. (2019). Electrochemical remediation for contaminated soils, sediments and groundwater. En: Engineering tools for environmental risk management-4: Risk reduction and technologies and case studies (K. Gruiz, T. Meggyes y É. Fenyvesi, Eds.). CRC Press, Leiden, Países Bajos, pp. 447-464.
- de la Rosa D., Teutli M. y Ramírez M. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 23 (3), 129-138.
- Dos Santos E.V., Ferro S. y Vocciante M. (2020). Electrokinetic remediation. En: The handbook of environmental remediation: Classic and modern techniques (C.M. Hussain, Ed.). The Royal Society of Chemistry, Croydon, Reino Unido, pp. 121-144. <https://doi.org/10.1039/9781788016261>
- Escobar A. y Ocas S. (2016). Electrorremediación en función de la densidad de corriente y la concentración de ácido acético, como alternativa para la disminución de plomo en relaves mineros - Mina Paredones, Cajamarca, 2016. Tesis de Licenciatura. Universidad Privada del Norte. Cajamarca, Perú, 105 pp.
- Giannis A. y Gidaracos E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 123 (1-3), 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.050>
- Gu Y., Yeung A. y Li H. (2018). Enhanced electrokinetic remediation of cadmium-contaminated natural clay using organophosphonates in comparison with EDTA. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26 (5), 1152-1159. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.012>
- Hanay Ö., Hasar H., Koçer N. y Ozdemir O. (2009). Removal of Pb from sewage sludge by electrokinetics: Effect of pH and washing solution type. *Environmental Technology* 30 (11), 1177-1185. <https://doi.org/10.1080/09593330903144058>
- Ifon B.E., Togbé A.C.F., Tometin L.A.S., Suanon F. y Yessoufou A. (2019). Metal contaminated soil remediation: Phytoremediation, chemical leaching and electrochemical remediation. En: Metals in soil – Contamination and remediation (Z.A. Begun, I. M.M. Rahman y H. Hasegawa, Eds.). IntechOpen, Londres, Reino Unido, pp. 1-20. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81223>
- Kim D., Ryu B., Park S., Seo C. y Baeka K. (2009). Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 165 (1-3), 501-505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.025>
- Kim S., Moon S. y Kim K. (2001). Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing. *Water, Air, and Soil Pollution* 125, 259-272. <https://doi.org/10.1023/A:1005283001877>
- Koller M. y Saleh H.M. (2018). Introductory chapter: Introducing heavy metals. En: Heavy metals (H. Saleh y R. Aglan, Eds.). IntechOpen, Londres, Reino Unido, pp 3-11. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74783>
- Krcmar D., Varga N., Prica M., Cveticanin L., Zukovic M., Dalmacija B. y Corba Z. (2018). Application of hexagonal two dimensional electrokinetic system on the nickel contaminated sediment and modeling the transport behavior of nickel during electrokinetic treatment. *Separation and Purification Technology* 192, 253-261. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.008>
- Kunhikrishnan A., Bolan N.S., Chowdhury S., Park J.H., Kim H.S., Choppala G., Singh B.P. y Kim W.I. (2018). Dynamics of heavy metal(loid)s in mine soils. En: Spoil to soil mine site rehabilitation and revegetation (N.S. Bolan, M.B. Kirkham y Y.S. Ok, Eds.). CRC Press, Boca Raton, EUA, pp. 259-288.
- Liu L., Li W., Song W. y Gou M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of The Total Environment* 633, 206-219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- López A. (2021). La rehabilitación de espacios afectados por actividades mineras: especial referencia a Galicia. URV, Tarragona, España, 254 pp.
- Masi M. (2017). Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: Experiments and modelling. Tesis de doctorado. Department of Energy, Systems, Territory and Construction Engineering, University of Pisa, Pisa, Italia, 218 pp.
- Meuser H. (2013). Soil remediation and rehabilitation: Treatment of contaminated and disturbed land. Springer Science and Business Media, Dordrecht, Países Bajos, 408 pp. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5751-6>
- Mohamadi S., Saeedi M. y Mollahosseini A. (2019). Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (6), 103470. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103470>
- Muñoz V., Álvarez J. y Asedegbega E. (2016). Gestión y conservación de aguas y suelos. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España, 518 pp.
- Oonnittan A., Sillanpaa M., Cameselle C. y Reddy Krishna (2009). Field applications of electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals. En: Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater (K. Reddy y C. Cameselle, Eds.). John Wiley and

- Sons, Nueva Jersey, EUA, pp. 609-624. <https://doi.org/10.1002/9780470523650>
- Peng G. y Tian G. (2010). Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge. *Chemical Engineering Journal* 165 (2), 388-394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.006>
- Pichtel J. (2019). *Fundamentals of site remediation for metal and hydrocarbon-contaminated soils*. 3ra. ed, Bernan Press, Maryland, EUA, 475 pp.
- Pituch K. y Stevens J. (2015). *Applied multivariate statistics for the social sciences*, 6a. ed. Routledge, Nueva York, EUA, 814 pp. <https://doi.org/10.4324/9781315814919>
- Rajeshwar K. e Ibanez J. (1997). *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press, California, EUA, 776 pp.
- Reddy K. y Cameselle C. (2009). Overview of electrochemical remediation technologies. En: *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater* (K. Reddy y C. Cameselle, Eds.). John Wiley and Sons, Nueva Jersey, EUA, pp. 3-28. <https://doi.org/10.1002/9780470523650>
- Saberi N., Aghababaei M., Ostovar M. y Mehrnahad H. (2018). Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method. *Journal of Environmental Management* 217, 897-905. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.125>
- Saini A., Bekele D.N., Chadalavada S., Fang C. y Naidu R. (2021). Electrokinetic remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil (I). *Environmental Technology and Innovation* 23, 101585. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101585>
- Santos C., Ribeiro A., Silva D., Lobo V., Silva P., Teijeiro C. y Estes M. (2018). Electrokinetic soil remediation: An efficiency study in cadmium removal. En: *High-performance materials and engineered chemistry* (F. Torrens, D. Balköse y S. Thomas, Eds.). Apple Academic Press, Nueva York, EUA, pp. 295-312.
- Tang J., He J., Xin X., Hu H. y Liu T. (2018). Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment. *Chemical Engineering Journal* 334, 2579-2592. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.010>
- Upadhyay P. y Chakma S. (2021). Remedial technologies for future waste management. En: *Hazardous waste management: An overview of advanced and cost-effective solutions* (D. Yadav, P. Kumar, P. Singh y D. Vallero, Eds.). Elsevier, Ámsterdam, Países Bajos, pp. 305-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824344-2.00003-3>
- USEPA (1996). *Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils*. Revision 2. United States Environmental Protection Agency. Washington, EUA, 12 pp.
- USEPA (2007). *Treatment technologies for site cleanup: Annual status report (12<sup>th</sup> Ed.)*. Office of Solid Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency. Washington, EUA, 290 pp.
- Wang Y., Han Z., Li A. y Cui C. (2021). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soil by biodegradable complexing agents. *Environmental Pollution* 283, 117111. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117111>
- Wang Y., Li A. y Cui C. (2021). Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability. *Chemosphere* 265, 129071. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129071>
- Wuana R. y Okieimen F. (2014). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. En: *Heavy metal contamination of water and soil: Analysis, assessment, and remediation strategies* (E. Asrari, Ed.). Apple Academic Press, Nueva York, EUA, pp. 1-50. <https://doi.org/10.1201/b16566>
- Xiao J., Pang Z., Zhou S., Chu L., Rong L., Liu Y., Li J. y Tian L. (2020). The mechanism of acid-washed zero-valent iron/activated carbon as permeable reactive barrier enhanced electrokinetic remediation of uranium-contaminated soil. *Separation and Purification Technology* 244, 116667. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116667>
- Xu Y., Lu Q., Li J., Wan L., Chen S. y Lu Y. (2021). Effect of humus on the remediation of arsenic-contaminated soil by electrokinetic technology. *Environmental Technology and Innovation* 21, 101297. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101297>
- Xu H., Zhao P., Ran Q., Li W., Wang P., Luo Y., Huang C., Yang X., Yin J. y Zhang R. (2021). Enhanced electrokinetic remediation for Cd-contaminated clay soil by addition of nitric acid, acetic acid, and EDTA: Effects on soil micro-ecology. *Science of The Total Environment* 772, 145029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145029>
- Yuan L., Xu X., Li H., Wang Q., Wang N. y Yu H. (2017). The influence of macroelements on energy consumption during periodic power electrokinetic remediation of heavy metals contaminated black soil. *Electrochimica Acta* 235, 604-612. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.142>
- Zhou M., Xu J., Zhu S., Wang Y. y Gao H. (2018). Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy. *Separation and Purification Technology* 190, 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.006>