



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN PARA
SUELOS CONTAMINADOS CON METALES.**

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO E INGENIERO
CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA.

GUILLERMO IGNACIO ALCAINO CONCHA

PROFESOR GUÍA:
BLANCA ESCOBAR MIGUEL

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MAY-LIN ALMENDRAS CHONG
JACQUES WIERTZ

SANTIAGO DE CHILE
2012

RESUMEN

El suelo es un recurso natural muy importante por su función de soporte mecánico y fuente de nutrientes. Las interacciones antropogénicas son fuentes de degradación y contaminación del suelo. En Chile existen varias actividades económicas con potencial de contaminar el suelo, tales como la actividad forestal, agrícola y minera. En especial la actividad minera, produce varios impactos ambientales por la gran cantidad de residuos generados en el proceso.

Este trabajo se enmarca en un proyecto INNOVA Chile de CORFO, en el cual como parte de las actividades propuestas se requiere realizar pruebas piloto de remediación de suelo. Debido a las características de la zona y los antecedentes relacionados con impactos medio ambientales que se han producidos en los últimos 50 años, se ha seleccionado la comuna de Puchuncaví.

El objetivo de esta tesis es analizar y comparar tecnologías de remediación a suelos contaminados con metales. Las tecnologías propuestas para esto son: el lavado de suelos, la bioestabilización y la electrorremediación, las cuales fueron seleccionadas en base a una estrategia de remediación diseñada que se enfoca tanto en el estrato aerobio y anaerobio del suelo, con el objetivo de analizar la remoción o estabilización del cobre y del arsénico en el suelo.

Al llevarse a cabo los ensayos de remediación para las tres tecnologías el resultado más exitoso fue el obtenido en el lavado de suelos, en el cual se logró un porcentaje de remoción del 15% y 20% para el cobre y 28% y 25% para el arsénico. Para la bioestabilización se obtuvo resultados similares para el suelo remediado y el suelo control, por lo que para este suelo en particular no es una tecnología necesaria. La electrorremediación se realizó de manera más exploratoria, y se obtuvieron conclusiones que permiten confirmar que es una tecnología atractiva, pero se requeriría de mayor tiempo de tratamiento del suelo y de una realización experimental con más variables a analizar y considerar los costos involucrados. Para cuantificar los metales totales tanto en las muestras de suelo como las de agua, se utilizaron las metodologías de ICP-OES e ICP-Masa.

A partir de los resultados de la fase experimental es posible proponer como estrategia de remediación recomendada el lavado de suelos para tratar el estrato aerobio, mientras que para el estrato anaerobio no se requeriría de una estabilización, porque ya se tiene una alta fijación de los metales al suelo, debido tanto a características del suelo, como a la especiación de los metales presentes en éste.

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a mi profesora guía, Sra. Blanca Escobar, por su apoyo, buena disposición y tiempo entregado a lo largo del trabajo de tesis. Además agradecer al miembro de la comisión Dr. Jacques Wiertz, por ser parte del desarrollo de este trabajo.

También agradecer a Fundación Chile, por permitirme desarrollar el proyecto propuesto, en especial a May-Lin Almendras, co-guía de este trabajo de tesis, por su apoyo, disposición e ideas a lo largo de todo este período de trabajo. También agradecer a Ángela Oblasser y Patricio Galaz de Fundación Chile, por su apoyo, preocupación y disposición ayudar en todo momento.

Al profesor del Departamento de Química y Biotecnología, Dr. Tomás Vargas, por el apoyo prestado y los consejos en el desarrollo experimental de la tesis.

A Emma Fonseca del laboratorio de Biohidrometalurgia de la Facultad, por su disposición a ayudar durante las etapas que realice en el laboratorio de la universidad.

También a mis amigos y compañeros de carrera, por el apoyo y ánimo entregado durante todo este tiempo.

A mi familia un especial agradecimiento, por estar siempre apoyándome y alentándome en esta importante etapa.

A todos, mis más sinceros agradecimientos.

INDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 PROBLEMÁTICA.....	8
1.2 OBJETIVOS.....	11
1.2.1 General.....	11
1.2.2 Específicos.....	11
1.3 ALCANCES.....	12
2 ANTECEDENTES.....	13
2.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR METALES PESADOS.....	13
2.1.1 Minería.....	13
2.1.2 Agricultura.....	14
2.1.3 Otros.....	14
2.2 TOXICOLOGÍA DE METALES SELECCIONADOS.....	14
2.2.1 Perfil toxicológico del arsénico (As).....	15
2.2.2 Perfil toxicológico del cobre (Cu).....	15
2.3 NORMATIVA ACTUAL.....	16
2.4 SITUACIÓN NACIONAL E INTERNACIONAL.....	19
2.5 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS ...	20
2.5.1 Lavado de suelos.....	22
2.5.2 Electrorremediación.....	23
2.5.3 Bioestabilización con bacterias sulfato-reductoras.....	24
2.6 ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN.....	25
3 METODOLOGÍA.....	27
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO.....	27
3.1.1 Muestreo.....	27
3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO.....	29
3.3 LAVADO DE SUELOS.....	30
3.3.1 Objetivo.....	30

3.3.2	Diseño e implementación del piloto	30
3.4	BIOESTABILIZACIÓN.....	33
3.4.1	Objetivos	33
3.4.2	Diseño e implementación del piloto	33
3.5	ELECTROREMEDIACIÓN	36
3.5.1	Objetivos	36
3.5.2	Diseño e implementación del sistema experimental.....	36
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
4.1	PRESENCIA DE BSR EN LA MUESTRA DE SUELO.....	39
4.2	CARACTERIZACIÓN METALES PRESENTES EN EL SUELO.....	40
4.3	LAVADO DE SUELOS	40
4.3.1	Cobre	41
4.3.2	Arsénico.....	42
4.4	BIOESTABILIZACIÓN.....	44
4.5	ELECTRORREMEDIACIÓN	47
4.5.1	Tiempo de tratamiento: 16 horas	48
4.5.2	Tiempo de tratamiento: 24 horas	50
4.6	EFICIENCIA DE LAS TECNOLOGÍAS.....	52
4.7	COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS.....	53
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	55
5.1	Caracterización del suelo.....	55
5.2	Lavado de suelos	55
5.3	Bioestabilización.....	55
5.4	Electrorremediación.....	56
5.5	Estrategia de remediación	56
6	REFERENCIAS	58
7	ANEXOS	61
7.1	ANEXO A.....	61
7.2	ANEXO B.....	61

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores de Referencia para As, Pb y Cd en (mg/kg).....	16
Tabla 2: Rangos considerados tóxicos (Kabata Pendias, 2001).	16
Tabla 3: Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana.	17
Tabla 4: Criterio de la BLM para distintos usos del suelo.....	18
Tabla 5: Concentraciones máximas en lodos de aplicación al suelo (Biblioteca Congreso Nacional, 2009).....	18
Tabla 6: Comparación de los contenidos totales en mg/kg de muestras tomadas entre 0-20 cm comparadas entre 1983 y 1991 (En el caso de As solo se tiene mediciones para 1991).	28
Tabla 7: Parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas.	29
Tabla 8: Mediciones de pH y Eh para las suspensiones preparadas.	39
Tabla 9: Concentración de los metales presentes en las muestras recolectadas.	40
Tabla 10: Resumen de eficiencia de las tecnologías.	53
Tabla 11: Composición medio de cultivo Postgate.....	61
Tabla 12: Barrido de metales en suelos/sedimentos por ICP-OES.....	62
Tabla 13: Barrido de metales a nivel ultra trazas ICP Masa.....	63

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo conceptual para la contaminación por metales.....	9
Figura 2: Clasificación de las tecnologías de remediación.....	20
Figura 3: Principales Tecnologías de Remediación aplicada en suelos clasificadas según el tipo de tratamiento.....	22
Figura 4: Estrategia de remediación.....	26
Figura 5: Sector de muestreo destacado en rojo (Fuente: Google Earth).	27
Figura 6: Toma de muestras 0-20 cm de profundidad.....	28
Figura 7: Toma de muestras 50-80 cm profundidad.....	29
Figura 8: Columna para el lavado de suelos.	31
Figura 9: Recolección de muestras de eluido.....	32
Figura 10: Recolección de muestras para segundo experimento de lavado de suelos..	32
Figura 11: Sistema experimental para bioestabilización.	34
Figura 12: (a) Bioaumentación (b) Adición de nutrientes	35
Figura 13: Recolección de muestras de elución.....	36
Figura 14: Sistema experimental para electrorremediación.	37
Figura 15: Partición de la muestra tratada por electrorremediación.	38
Figura 16: Masa recuperada de Cobre primer lavado.	41
Figura 17: Recuperación de As para ambos lavados.....	42
Figura 18: Masa eluida de cobre.	44
Figura 19: Masa eluida de arsénico.	44
Figura 20: pH del eluido sistema biorremediado.	45
Figura 21: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=16h.	48
Figura 22: Perfil de concentración de cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.....	48
Figura 23: Perfil de concentración de arsénico en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.	49
Figura 24: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=24h.	50
Figura 25: Perfil concentración cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=24h.	50
Figura 26: Perfil de concentración arsénico de la muestra de suelo tratada en la celda t=24h.....	51

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA

El suelo es un recurso natural que está compuesto por cinco componentes principales: minerales, aire, agua, materia orgánica y organismos vivos. Además cumple la importante función del soporte mecánico y fuente de nutrientes para el crecimiento de plantas y microorganismos. La degradación o contaminación del suelo afecta las características físicas, químicas y biológicas de éste, repercutiendo en su capacidad productiva, por lo que las interacciones antropogénicas con el suelo resultan ser fuentes de esta degradación (Mallea, M. I., 2010).

En Chile existen varias actividades económicas que poseen potencial de contaminar el suelo, tales como la actividad minera, actividad forestal, actividad petrolera de refinación, u otras actividades industriales entre las que se presentan disposición incontrolada de residuos, transporte de sustancias peligrosas y la actividad agrícola. En especial la actividad minera, uno de los pilares más importantes de la economía chilena, tiene un alto potencial de producir impactos ambientales de diferente índole, entre ellos la contaminación del suelo. Estos impactos se deben principalmente a la gran cantidad de residuos generados tanto en los procesos de extracción del mineral como en la etapa de procesamiento. Esta última se resume en los procesos hidrometalúrgicos y los pirometalúrgicos. Uno de los grupos de contaminantes generado por estos procesos son los metales, los cuales se pueden dispersar mediante un medio líquido, como sucede en la lixiviación de residuos mineros, dispuestos en botaderos o tranques. También por vía aérea, mediante emisiones atmosféricas de fundiciones y de material particulado proveniente de las distintas operaciones mineras y los tranques de relaves (Almendras, M., 2008).

Otro aspecto a considerar es que se ha generado una problemática relacionada con los “pasivos ambientales mineros” (PAM), que corresponde a todas las faenas mineras abandonadas, incluyendo sus residuos, y que constituyen un factor de riesgo para la seguridad y salud de las personas que viven en zonas mineras.

A continuación se muestra un diagrama del modelo conceptual para la contaminación por metales pesados en la minería:

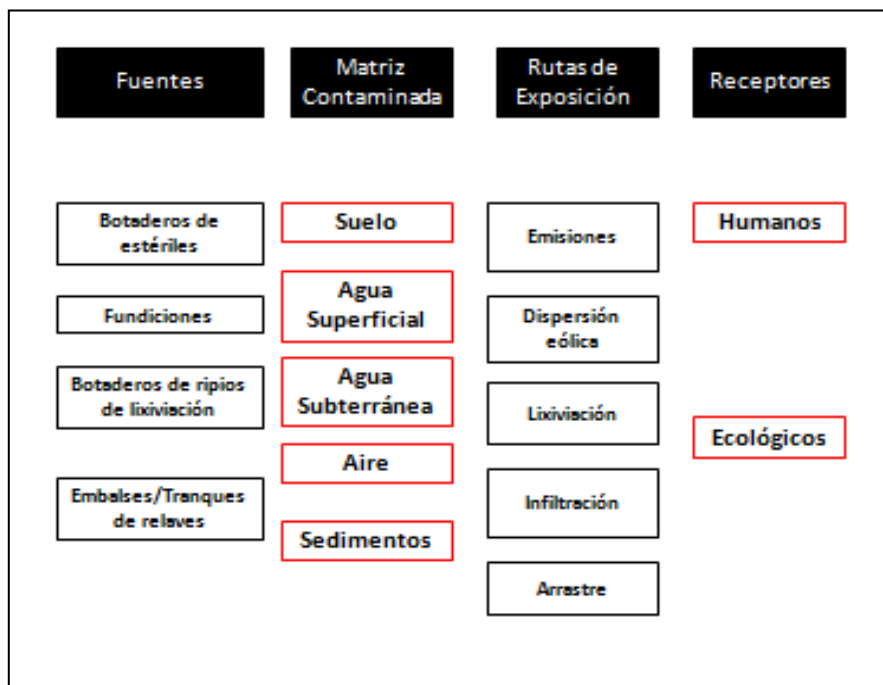


Figura 1: Modelo conceptual para la contaminación por metales.

En este contexto los metales están presentes en altas concentraciones en los residuos mineros, siendo los más comunes cobre, hierro, zinc, arsénico (metaloide), cadmio y plomo, principalmente. Algunos de estos elementos pueden constituir un riesgo para los receptores señalados, debido a sus características toxicológicas sobre un límite establecido. Además de lo anterior, el principal problema de este tipo de contaminantes es que no son degradables, por lo que se produce una acumulación de éstos en las distintas matrices ambientales.

El suelo actúa como receptor, tal como se menciona en la Figura 1, además de ser una posible ruta de dispersión de los metales pesados. En la caracterización de los suelos impactados por metales pesados una característica importante a considerar es la biodisponibilidad que presentan los metales en el suelo, que se refiere a si los metales están en una especiación en la cual puedan ser captados (ingerido o absorbido) por un organismo presente en el ambiente.

A nivel país existen diferentes iniciativas para la gestión de sitios contaminados, abarcando desde la elaboración de catastros, el desarrollo de estudios de riesgos ambientales, hasta el desarrollo de planes de remediación. Los catastros permiten por ejemplo obtener un diagnóstico ambiental de la situación de contaminación a nivel regional o país, con la finalidad de controlar la calidad ambiental. Es así que el Servicio Nacional de Geología y Minería SERNAGEOMIN desarrolló en el año 2007 un catastro de faenas mineras abandonadas y paralizadas el cual fue actualizado en el año 2010,

haciendo un registro sistemático de las faenas e incorporando una evaluación preliminar del riesgo asociado. A parte de evaluar preliminarmente el riesgo de la vida y salud humana por razones de seguridad, también se evaluó el riesgo provocado por los contaminantes, el cual se debió principalmente a emisiones de polvo fugitivo y el colapso de residuos masivos como relaves y botaderos (SERNAGEOMIN, 2007). A su vez el Ministerio de Medio Ambiente está trabajando actualmente en la elaboración de un listado nacional de sitios con potencial presencia de contaminantes. En el caso de la actividad forestal, también se levantó un catastro en el año 2009, el cual a partir de diversas fuentes identificó 93 aserraderos que utilizaron pentaclorofenol en su ciclo productivo en el pasado, contaminante restringido por su toxicidad, sobre todo a altas temperaturas. El catastro contempló aserraderos entre la región del Maule y Los Lagos, y se constataron medidas de seguridad insuficientes, la falta de un registro oficial del uso de pentaclorofenol y de la existencia de esta sustancia en bodegas. Además se detectaron muestras que arrojaron la presencia de fenoles en suelo y agua y sitios donde se dio un mal manejo de este compuesto. En el catastro se menciona también la necesidad de realizar un análisis más detallado de la real magnitud de la presencia de este contaminante, de tal manera de estimar mejor el riesgo asociado y ver la factibilidad de un plan de intervención (CONAMA, 2009).

Dada la problemática anterior, el objetivo de este trabajo de memoria de título es poder contar con estrategias que permitan disminuir los efectos negativos de los contaminantes en el suelo y aguas subterráneas, de tal manera que el suelo remediado tenga la posibilidad de ser reutilizado dependiendo su uso, centrándose en la problemática de los metales presentes en el suelo y la aplicabilidad de técnicas de remediación.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 General

Análisis y Comparación de tecnologías de remediación de suelos contaminados con metales.

1.2.2 Específicos

- Diseño e implementación de un sistema de estudio de tecnologías de remediación a escala de laboratorio.
- Desarrollo de pruebas de remediación con muestras de suelo del área de Puchuncaví.
- Evaluación preliminar de la eficiencia de remediación de las tres tecnologías utilizadas.

1.3 ALCANCES

El tema de este trabajo de Memoria de Título fue propuesto por Fundación Chile, empresa de carácter público-privada enfocada en proyectos de innovación orientados tanto a la industria y al sector público.

El trabajo que a continuación se presenta se enmarca en el proyecto INNOVA Chile de CORFO titulado “Desarrollo de Herramientas y Estándares de Calidad Ambiental para la Identificación, Confirmación y Control de Sitios Contaminados: Aplicación Piloto en la Región de Magallanes, Sector Hidrocarburos”.

El objetivo de este proyecto es entregar herramientas para agilizar, estandarizar y mejorar el proceso de toma de decisiones con respecto a la recuperación y saneamiento de sitios contaminados tanto de las autoridades ambientales como privados.

El Proyecto involucra la participación de varias entidades: Ministerio de Medio Ambiente como entidad mandante y oferente, Fundación Chile como desarrollador, Universidad de Magallanes como co-desarrollador y la SEREMI del Medio Ambiente de la región de Magallanes y ENAP Magallanes como interesados.

Este proyecto consta de varias etapas, desde el diseño de metodologías para la identificación y evaluación de sitios contaminados en el año 2010 hasta la transferencia y difusión de los resultados generados, la cual se está realizando en el presente año.

Los productos desarrollados están dirigidos principalmente al sector público, contemplan la realización de pruebas piloto, las cuales en primera instancia estarían aplicadas en remediar suelos contaminados con hidrocarburos, pero que posteriormente se han orientado a la contaminación por metales, dado que en nuestro país se presenta este tipo de contaminación, dada principalmente por la gran actividad minera.

2 ANTECEDENTES

2.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR METALES PESADOS

Como se ha mencionado el suelo es un recurso muy importante tanto a nivel rural como urbano. En las últimas décadas, a nivel global, el suelo se ha ido deteriorando, especialmente en los lugares en que las actividades económicas se hacen importantes, abusando del medio ambiente y también degradando y contaminando este recurso natural con metales pesados (Prasad, 2008).

Entre las actividades que son fuentes de contaminación por metales pesados se encuentran: la minería, la agricultura, uso de combustibles fósiles, la industria electrónica, la industria química, lugares de deposición de basura. (Alloway, 1995). Algunas de ellas se describen a continuación:

2.1.1 Minería

En países como Chile, donde la actividad económica minera es fundamental, esta produce un importante impacto ambiental debido a las múltiples fuentes de contaminación que presenta esta actividad. Algunas de éstas son los acopios de mineral estéril, botaderos, tranques de relaves. Estos residuos mineros al fragmentarse por el proceso de meteorización liberan iones metálicos al medio (Alloway, 1995).

En Chile, gran parte de las sustancias químicas que contaminan provienen de las actividades mineras e industriales. Los suelos se contaminan tanto por los RILES que se vierten sin un manejo adecuado desde las industrias, así como también por sedimentación de emisiones atmosféricas de material particulado que contiene metales pesados. De hecho, en un estudio del estado del medio ambiente de Chile realizado en 2002 por la CONAMA, se estimaba que la superficie afectada por emisiones derivadas de actividades mineras industriales al año 1999 superaba las 60.000 hectáreas, siendo unas de las localidades más afectadas la comuna de Puchuncaví, ubicada en la quinta región.

En este sector se concentran distintas actividades industriales entre las cuales se encuentra La Fundición Ventanas creada en el año 1960, antiguamente de ENAMI, hoy propiedad de CODELCO, la cual por muchos años fue el sustento económico de la región, pero a su vez era una fuente de contaminación importante con emisiones atmosféricas de anhídrido sulfuroso (SO₂), arsénico (As) y otros metales como cobre, cadmio, plomo y zinc, los que se han ido acumulando a través de los años, llegando a niveles tóxicos (Chamy, 2003).

2.1.2 Agricultura

Para el caso de la agricultura se tienen varias fuentes que contienen metales pesados. Los fertilizantes y pesticidas que usualmente son usados en este tipo de actividades contienen cantidades no despreciables de Cu, As, Co, Cr, Mo, Sr, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, Br y Sc (El-Bahi et al., 2004). Además otros compuestos utilizados como fertilizantes tales como el estiércol, purines, compost y lodos de aguas residuales poseen metales tales como el Cu, Cd, Pb y Zn (Instituto Salud Pública y Medio Ambiente de Holanda, 1992).

Finalmente en la agricultura es común el uso de guano animal como fertilizantes. El guano de cerdo, bovino y pollo posee metales pesados en su composición, por ejemplo Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg (Eurich-Menden *et al.*, 1996).

2.1.3 Otros

Existen otras actividades que tienen potencial para contaminar los suelos. Industrias como la textil, de curtiembre, petroquímica y hasta productos farmacéuticos, poseen una muy variada composición. Parte de su contenido de metales como Cr, Pb y Zn y compuestos orgánicos tóxicos son peligrosos si se aplican en el suelo (M.E. Summer, 2000).

2.2 TOXICOLOGÍA DE METALES SELECCIONADOS

En general los metales son elementos que se pueden encontrar en gran porcentaje en la corteza terrestre, algunos de éstos, presentan alto peso atómico, denominados “metales pesados” que se caracterizan por que algunos de éstos a bajas concentraciones pueden afectar a los organismos vivos.

Un problema asociado a los metales es que no son degradables de manera química o biológica y por lo tanto su concentración persiste por un largo período luego de que son introducidos en el suelo (D.C. Adriano, 2003 y Kirpichtchikova *et al.*, 2006).

Otro concepto asociado a la toxicología de los metales es la especiación y la biodisponibilidad de éstos en el suelo. La biodisponibilidad se refiere a si los metales están en una especiación en la cual puedan ser captados (ingerido o absorbido) por un organismo presente en el ambiente, como por ejemplo las plantas (Almendras, M., 2008). Por lo tanto según la forma química y el estado de oxidación que adopte el metal, se tendrá una solubilidad y movilidad específica de éste, lo que determinará su

biodisponibilidad. Así la concentración de metales en el suelo no es necesariamente la misma concentración biodisponible del metal. (Silveira *et al.*, 2003).

En el marco del proyecto mencionado anteriormente, los metales seleccionados para realizar los experimentos de remediación son el Arsénico y el Cobre. A continuación se presentan los perfiles toxicológicos de éstos metales:

2.2.1 Perfil toxicológico del arsénico (As)

El arsénico es un metaloide presente como compuestos inorgánicos (arsenitos y arseniatos), compuestos orgánicos (compuestos metilados, arsenolípidos, arsenoazúcars). Se encuentra en la naturaleza principalmente en minerales sulfurosos, siendo la arsenopirita (FeAsS) la forma más abundante. El efecto más característico de la exposición prolongada a arsénico inorgánico es un cuadro de alteraciones de la piel tales como la hiper-pigmentación y queratosis. Estas incluyen un oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel. Un número pequeño de callos puede en el largo plazo transformarse en cáncer de piel. La exposición más prolongada a niveles más bajos puede producir efectos en la piel y también desórdenes circulatorios y de los nervios periféricos. Si la piel entra en contacto directo con compuestos inorgánicos de arsénico, esta puede sufrir irritación, enrojecimiento e hinchazón. La ingestión de arsénico en agua o en alimento y la exposición a emisiones atmosféricas de compuestos de arsénico produce cáncer pulmonar y cáncer de vejiga. El arsénico presenta generalmente una mayor toxicidad en su estado de oxidación +3 que en el estado de oxidación +5.

2.2.2 Perfil toxicológico del cobre (Cu)

El cobre es un metal maleable y dúctil, esencial en el metabolismo humano. Se encuentra principalmente en minerales en forma de sulfuros y de óxidos. La ingestión de sulfato de cobre en altas cantidades (gramos) produce náuseas, vómitos, calambres estomacales, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible falla renal; en raras ocasiones convulsiones, coma y muerte. La ingestión intencional de niveles altos de cobre puede producir daño del hígado y los riñones y puede causar la muerte. La ingestión de agua en contacto con recipientes de cobre puede producir irritación del tracto gastrointestinal. La inhalación de polvos, humos o nieblas de sales de Cu puede causar congestión nasal y de las mucosas y ulceración con perforación del tabique nasal. Los efectos tóxicos tras exposición a largo plazo (intoxicación crónica) sólo parecen existir en personas que padecen la enfermedad de Wilson (heredada

genéticamente) manifestando en casos de intoxicación lesiones en el hígado, riñones, sistema nervioso central, huesos y ojos. La exposición prolongada a polvos de cobre puede irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea.

2.3 NORMATIVA ACTUAL

Chile no posee normas de calidad de suelos, pero en ausencia de normas propias, se cuenta con normas internacionales. A continuación se muestran una serie de valores de referencia y normas adoptadas en algunos países para algunos metales. Cabe señalar que los valores indicados en las tablas se determinan a partir de parámetros tales como el tipo de ingesta, tiempo de exposición, frecuencia y efectos producidos (US-EPA).

Tabla 1: Valores de Referencia para As, Pb y Cd en (mg/kg).

Elemento	Holanda	US EPA (*)	Suecia		Canadá
			(**)	(***)	
Arsénico	76	0.4	10	25	12
Plomo	530	400	50	400	140
Cadmio	13	78	0.5	15	10
(*) Valores considerados para la ingestión, Norma EPA SSLs (Soil Screening Levels for Human Health Protection).					
(**) Valores para suelos en sitios sensibles/vulnerables.					
(***) Valores para suelos en sitios menos sensibles.					

En la Tabla 1, se muestran las concentraciones de referencia de arsénico, plomo y cadmio en suelos, consideradas tóxicas.

Tabla 2: Rangos considerados tóxicos (Kabata Pendias, 2001).

Elemento	Rango normal en suelos (mg/kg)	Concentración crítica en suelos (mg/kg) (*)
Arsénico	0.01-8	20-50
Plomo	2-300	100-400
Cadmio	0.01-2	3-8
Níquel	2-750	100
Cobre	2-250	60-125
Zinc	1-900	70-400
(*) Rango de valores sobre los cuales se considera que podrían haber efectos tóxicos		

La Tabla 2, presenta tanto el rango normal y las concentraciones críticas de algunos metales en el suelo, consideradas tóxicas para el ser humano.

También se tiene la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio. En la Tabla 3 se muestran los valores de referencia según el uso del suelo establecidos por esta norma:

Tabla 3: Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana.

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5400	67000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plata	390	5100
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	10000
Nota:		
<ul style="list-style-type: none"> a. En caso de que se presenten diversos usos del suelo, debe considerarse el uso que predomine. b. Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial. 		

La BLM (Bureau of Land Management), estableció un criterio para el riesgo humano para la contaminación por metales. Los valores determinados para cada metal y cada interacción se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Criterio de la BLM para distintos usos del suelo.

Medio: Suelo (mg/kg)	Residencial	Camping	Conductores de todo terreno	Trabajador
Antimonio	3	50	750	100
Arsénico	1	20	300	12
Cadmio	3	70	950	100
Cobre	250	5000	70000	7400
Plomo	400	1000	1000	2000
Manganeso	960	19000	250000	28000
Mercurio	2	40	550	60
Níquel	135	2700	38000	4000
Selenio	35	700	9600	1000
Plata	35	700	9600	1000
Zinc	2000	40000	550000	60000

La única normativa promulgada en Chile, en la cual se menciona la concentración de metales en el suelo, tiene relación con la regulación de los lodos provenientes de aguas residuales de tratamiento de agua servidas. A continuación se muestra la tabla de concentraciones máximas en lodos para aplicación al suelo:

Tabla 5: Concentraciones máximas en lodos de aplicación al suelo (Biblioteca Congreso Nacional, 2009).

Metal	Concentración máxima en mg/kg suelo (en base materia seca)	
	Suelos que cumplen con los requisitos establecido	Suelos degradados que cumplen con requisitos establecidos
Arsénico	20	40
Cadmio	8	40
Cobre	1000	1200
Mercurio	10	20
Níquel	80	420
Plomo	300	400
Selenio	50	100
Zinc	2000	2800

A suelos de uso agrícola sólo se podrán aplicar lodos de clase A (aptos para el uso agrícola sin restricciones sanitarias) y clase B (aptos para el uso agrícola, con restricciones de tipo y localización de los suelos o cultivos), estos lodos deben provenir de plantas de tratamiento que cuentan con proyecto aprobado por la autoridad sanitaria.

2.4 SITUACIÓN NACIONAL E INTERNACIONAL

En Europa existen alrededor de 3,5 millones de sitios contaminados, por lo que tener regulaciones tanto a nivel local, nacional y europeo se hacen importantes. La mayoría de los países europeos poseen un marco regulatorio a nivel nacional, contando con leyes generales, regulaciones específicas de sitios contaminados, regulaciones de desechos. Algunos de los países de esta región también han desarrollado regulaciones muy estructuradas y activas, algunos de ellos son Austria, Finlandia, Suecia, España, Holanda, Bélgica, Alemania y Dinamarca (Pérez, 2012).

Otra forma de observar el desarrollo de países extranjeros es a través del desarrollo de patentes. Según Prasad, 2008 en el área de remediación los avances más significativos se han desarrollado entre los años 1990 y 2004, realizando iguales esfuerzos tanto en el área de tratamiento químico, térmico, métodos biológicos y extracción a través de lavado o lixiviación. Las empresas que más patentaron en ese período en el área de remediación de suelos fueron Zeneca Corp de Canadá (117 patentes), Shell Oil Co de Estados Unidos (35 patentes) y Canon KK de Japón (30 patentes).

Observando la situación nacional, en Chile la ley 19.300 de “Bases generales del medio ambiente”, menciona textualmente en su artículo 39 que “la ley velará porque el uso del suelo se haga en forma racional, a fin de evitar su pérdida y degradación”. A pesar de esto, no existe ningún tipo de regulación del uso de este recurso natural, en cuanto a conservación y remediación, en caso que su deterioro amerite una estrategia de recuperación.

Los proyectos de remediación en Chile se rigen a través del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, el cual utiliza una norma de referencia, dado que en Chile no existe normativa de calidad de suelos ni tampoco una norma que fije el procedimiento y los valores de remediación. Por esto, en nuestro país el método de remediación utilizado se basa en la excavación, retiro y reposición de la tierra donde se encuentran puntos con concentraciones altas de metales.

En el ámbito de la investigación se ha estado realizando estudios de algunas tecnologías de remediación tales como las fitorremediación, electrorremediación y biorremediación.

2.5 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS

En términos generales las tecnologías de remediación de suelos y/o aguas subterráneas abarcan todas aquellas operaciones que tienen por objetivo reducir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante presente en el medio, mediante la alteración de la composición de la sustancia peligrosa o del medio, a través de acciones químicas, físicas o biológicas. La elección de cada tecnología depende de las características del suelo y del contaminante, de la eficacia esperada y por supuesto de la factibilidad técnico-económica y el tiempo requerido para su ejecución.

Existe una gran variedad de tecnologías de remediación, las cuales se pueden clasificar bajo distintos criterios: objetivo de la remediación, lugar en que se aplica el proceso de remediación y tipo de tratamiento utilizado. Además de los criterios anteriores, también pueden clasificarse en base al grado de desarrollo técnico en el que se encuentran (Fundación Chile, 2012). A continuación se muestra una tabla resumen para la clasificación de las tecnologías de remediación:

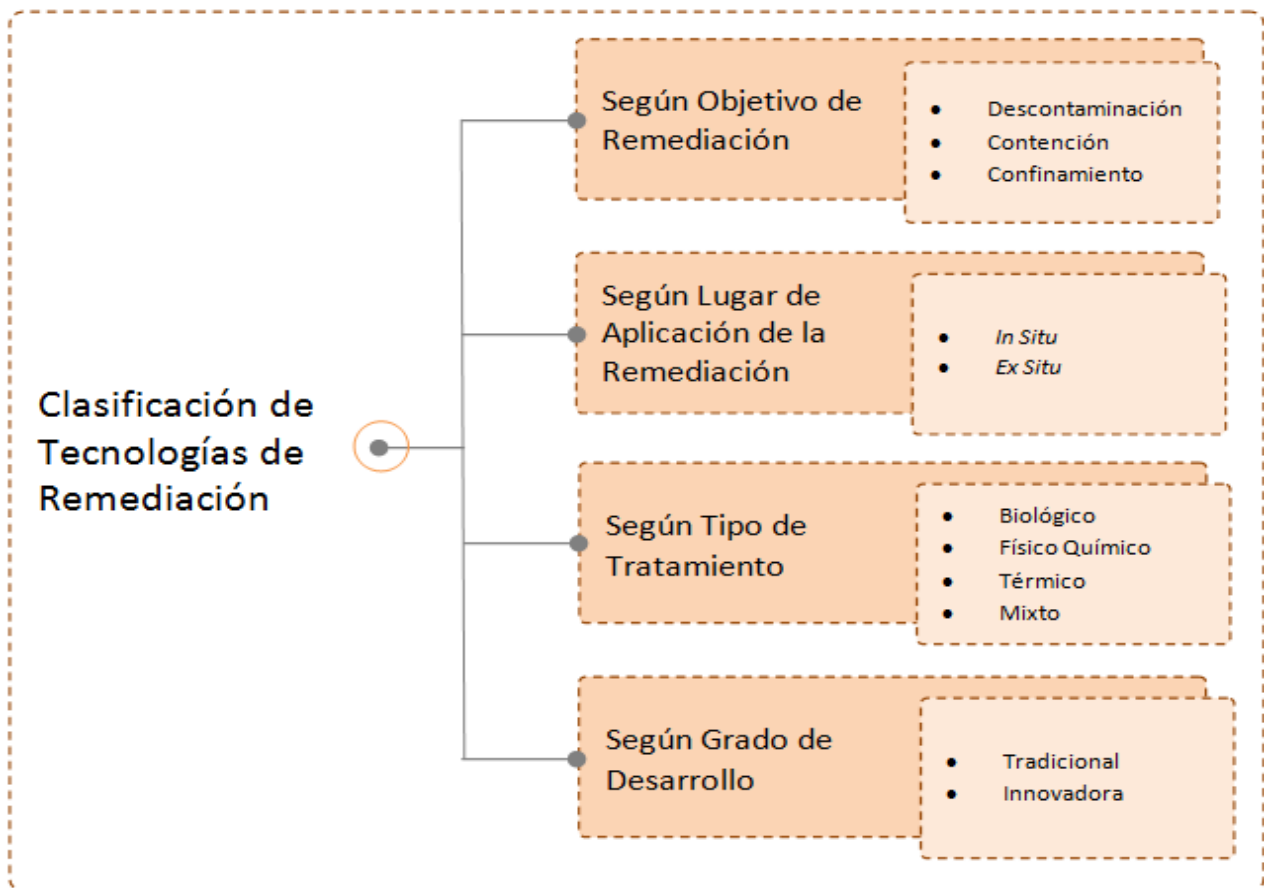


Figura 2: Clasificación de las tecnologías de remediación.

Según el objetivo de remediación, las técnicas de descontaminación se enfocan en la disminución o eliminación de la concentración de los contaminantes del medio, las técnicas de contención son las que aíslan los contaminantes del medio sin tener que actuar en él, y las técnicas de confinamiento alteran las condiciones fisicoquímicas del medio consiguiendo la reducción de la movilidad de los contaminantes.

Si se considera el lugar de aplicación, las técnicas *In Situ* son las que se aplican directamente en el sitio contaminado y las técnicas *Ex Situ* son aquellas en que se requiere de la extracción del medio contaminado para poder ser tratado.

Si las tecnologías de remediación se clasifican según el tipo de tratamiento, los tratamientos biológicos usan la actividad metabólica natural de ciertos microorganismos para degradar, transformar o remover los contaminantes, los tratamientos fisicoquímicos logran la separación, contención o destrucción de contaminantes en el medio aprovechando las propiedades físicas y químicas de ellos y los tratamientos térmicos utilizan altas temperaturas para descomponer, volatilizar o fundir los contaminantes.

Finalmente si se clasifica según el grado de desarrollo, las tecnologías tradicionales se refieren a las que son comúnmente usadas a gran escala y cuyos costos y accesos son relativamente fáciles. Las tecnologías innovadoras involucran a las que se encuentran recientemente propuestas o en etapas de investigación.

Por ejemplo, al basarse en el criterio del tipo de tratamiento utilizado, las diversas tecnologías de remediación se pueden agrupar como sigue:



Figura 3: Principales Tecnologías de Remediación aplicada en suelos clasificadas según el tipo de tratamiento.

A partir de la estrategia de remediación que se describirá más adelante y los lineamientos del proyecto señalados en el alcance del proyecto se escogieron las tecnologías de lavado de suelos, bioestabilización y electrorremediación. Sus fundamentos teóricos principales se describen a continuación:

2.5.1 Lavado de suelos

El lavado de suelos es una tecnología de remediación de descontaminación, *Ex Situ* y de tratamiento fisicoquímico.

Esta tecnología consiste básicamente en la desorción o solubilización de los metales para transferirlos desde el suelo a una solución acuosa, usando algún agente químico (ácidos, bases, surfactantes, agentes quelantes, sales, o agente redox). (Dermont, G. *et al.*, 2008). Estos agentes pueden tener acción por medio de la lixiviación, en la cual los metales son disueltos, convirtiendo los compuestos metálicos en formas que son más solubles, o también cambiando las condiciones química del medio.

La eficiencia de remoción de los metales en esta tecnología depende de varios factores, tales como las características físicas y química del suelo, es decir, su textura, su capacidad de intercambio catiónico, su capacidad buffer, y su contenido de materia orgánica. Otros factores relevantes son las características de la contaminación del

suelo, que se refiere al tipo, concentración, fraccionamiento y especiación de los metales presentes. Finalmente también es importante considerar las características del agente extractante y las condiciones del proceso (pH de la solución, tiempo de residencia, número de pasos, modo de agregar el extractante, razón sólido/líquido).

En la tecnología del lavado de suelo se pueden utilizar una gran variedad de extractantes químicos, cuya elección, entre otros, depende del tipo de contaminante objetivo. Para el caso del cobre, se tiene que el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha reportado buenos resultados de extracción (Dermont *et al.*, 2008). Para el caso del arsénico se utilizará ácido sulfúrico y ácido fosfórico, algunos autores como Ko *et al.* del 2005 y Moutsatsou *et al.* en 2006, han obtenido buenos resultados con estos compuestos. Por ejemplo para los estudios realizados por Moutsatsou *et al.* en 2006, se obtuvo una eficiencia de remoción de 41% de cobre usando EDTA y 80% de remoción de arsénico usando H₂SO₄. En ese caso se usó una razón sólido/líquido=30 g/L, un tiempo de lavado de 1 hora.

Esta técnica posee algunas ventajas que cabe destacar. Por ejemplo, permite tratar una amplia variedad de contaminantes, tales como: compuestos orgánicos, semivolátiles, hidrocarburos, cianuros y por supuesto, metales. Es eficiente en la extracción de compuestos inorgánicos como el arsénico. Otra ventaja que se puede mencionar es que esta tecnología permite tratar formas absorbidas de los metales y que puede ser aplicada *On Site* (realizada en el mismo lugar, pero extrayendo el suelo contaminado del terreno) (Fundación Chile, 2012).

2.5.2 Electrorremediación

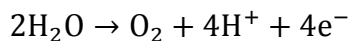
Esta técnica es del tipo de descontaminación, generalmente aplicada *In Situ* y de tratamiento fisicoquímico.

La remediación electrocinética es un método para descontaminar suelos que contienen metales pesados y compuestos polares orgánicos mediante el paso de una corriente directa a través del suelo (Elsayed-Ali *et al.*, 2011)

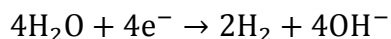
La remediación electrocinética se basa en tres principios: la electro migración, que es el transporte de iones metálicos por la atracción del electrodo cargado negativamente; la electroósmosis, que es el movimiento de moléculas de agua desde el ánodo al cátodo durante la electrólisis y la electroforesis, que es el movimiento de partículas cargadas bajo una corriente eléctrica (Elsayed-Ali *et al.*, 2011).

El mecanismo básico que envuelve la remediación electrocinética de suelos contaminados con metales es la oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo. La

oxidación de agua en el ánodo resulta en la formación de H^+ , los cuales migran al cátodo:



En el cátodo, la reducción de agua resulta en la formación de iones hidróxido, los cuales migran al ánodo:



Los iones H^+ se mueven mucho más rápidamente que los iones OH^- . Por lo tanto, como los iones OH^- creados en el cátodo se mueven hacia el ánodo, y encuentran el frente ácido creado por los iones H^+ , resultando en la precipitación de óxidos metálicos cerca del cátodo.

La adición de un ácido al suelo neutraliza algunos de los iones OH^- formados en el cátodo. La neutralización de los iones OH^- podría ayudar en el transporte efectivo de iones metálicos al cátodo minimizando la cantidad del precipitado.

Los metales más comúnmente tratados con esta tecnología son Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Cr y As. En general los experimentos pueden tomar 1 y 10 días de tratamiento, y se ha encontrado que en general la dirección y extensión de la migración de los contaminantes y su remoción depende de la polaridad del contaminante, el tipo de suelo y de la duración del tratamiento.

Las corrientes utilizadas en este método son bajas (del orden de mA/cm^2 de sección transversal) y un bajo gradiente de potencial (del orden de 1,0 V/cm de distancia entre electrodos) en el que los electrodos son introducidos en el suelo. Los contaminantes son extraídos por métodos tales como electroplating, adsorción sobre el electrodo, precipitación en el electrodo, bombeando agua cerca del electrodo o con columnas de intercambio iónico (Al-Hamdan, A. y Reddy, K, 2008).

2.5.3 Bioestabilización con bacterias sulfato-reductoras

La bioestabilización es una tecnología de descontaminación, *In Situ* y de tratamiento biológico.

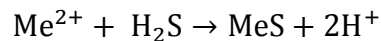
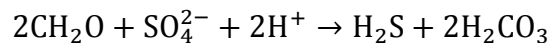
Esta tecnología consiste en la inmovilización o transformación de los metales en forma indirecta, mediante mecanismos biológicos de los microorganismos, de tal manera que no estén biodisponibles (absorbibles por organismos vivos). (Almendras, M., 2008).

Las bacterias con actividad sulfato reductora debido a su metabolismo pueden producir ácido sulfhídrico. Este ácido al encontrarse en un medio con metales pesados que

estén solubles, pueden reaccionar obteniéndose compuestos sulfurados estables (presentan baja solubilidad).

Para poder realizar biorremediación en forma exitosa en un suelo contaminado, se requiere recolectar un consorcio de microorganismos presentes en la muestra de suelo de forma nativa, para luego evaluar su acción de inmovilización de metales pesados en el suelo.

El mecanismo que utilizan las bacterias sulfatoreductoras para inmovilizar los metales pesados ocurre en condiciones anaerobias estrictas. La precipitación se realiza cuando los microorganismos producen ácido sulfhídrico que reacciona con los iones metálicos produciendo compuestos de baja solubilidad, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Algunas características de las bacterias sulfatoreductoras se muestran a continuación:

- Utilizan el ión sulfato como receptor final de electrones
- Son anaerobias estrictas
- Son mesófilas, rango de 25-35°C
- Crecen en un rango de pH de 6 a 8
- Utilizan compuestos orgánicos o hidrógeno como donadores de electrones

2.6 ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN

Como ya se ha mencionado existen varias tecnologías de remediación, las cuales se pueden clasificar bajo distintos criterios. En el presente informe, el suelo a tratar ha sido expuesto a los metales por bastante tiempo, por lo que se espera que estén presentes metales tanto en su estrato superficial, como los estratos ubicados a mayor profundidad. Lo anterior permite enfocar las pruebas de remediación mediante una estrategia que apunte al tratamiento de los dos estratos nombrados anteriormente.

Para el caso del estrato superficial, el cual puede tener una mayor presencia de metales, sobre todo en los primeros 10 cm, se seleccionaron dos tecnologías de remediación: El lavado de suelos, por su gran versatilidad de elementos y/o compuestos a tratar, eficiente en la extracción de compuestos inorgánicos y que también permite obtener en algunos casos el suelo remediado con un bajo contenido de contaminantes. La electrorremediación, la cual utiliza corrientes de baja intensidad y aprovecha varios mecanismos de transporte y permite obtener un suelo descontaminado, eliminando definitivamente el problema de contaminación.

A aumentar la profundidad se tiene un estrato anaerobio, en el cual se hace más dificultoso aplicar las tecnologías anteriormente mencionadas por lo que se presenta como una alternativa conveniente estabilizar los metales de tal manera que no estén “biodisponibles” para la absorción por organismos vivos. A partir de lo anterior se seleccionó la bioestabilización, ya que se puede utilizar microorganismos nativos del suelo y potenciarlos con cultivos adecuados a la especie, logrando una estabilización de metales sin impactar la matriz.

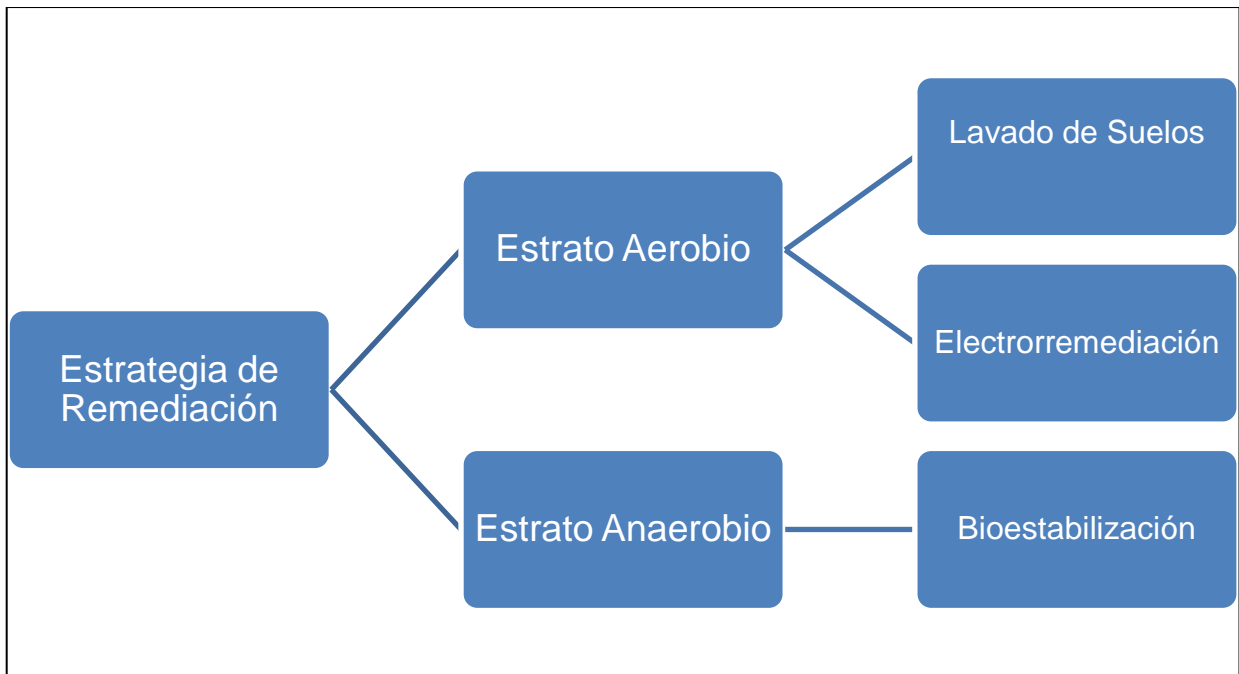


Figura 4: Estrategia de remediación.

3 METODOLOGÍA

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

3.1.1 Muestreo

El sitio seleccionado para realizar el muestreo es la comuna de Puchuncaví, este sector se encuentra en la quinta región, el suelo en estudio se señala en la siguiente figura:

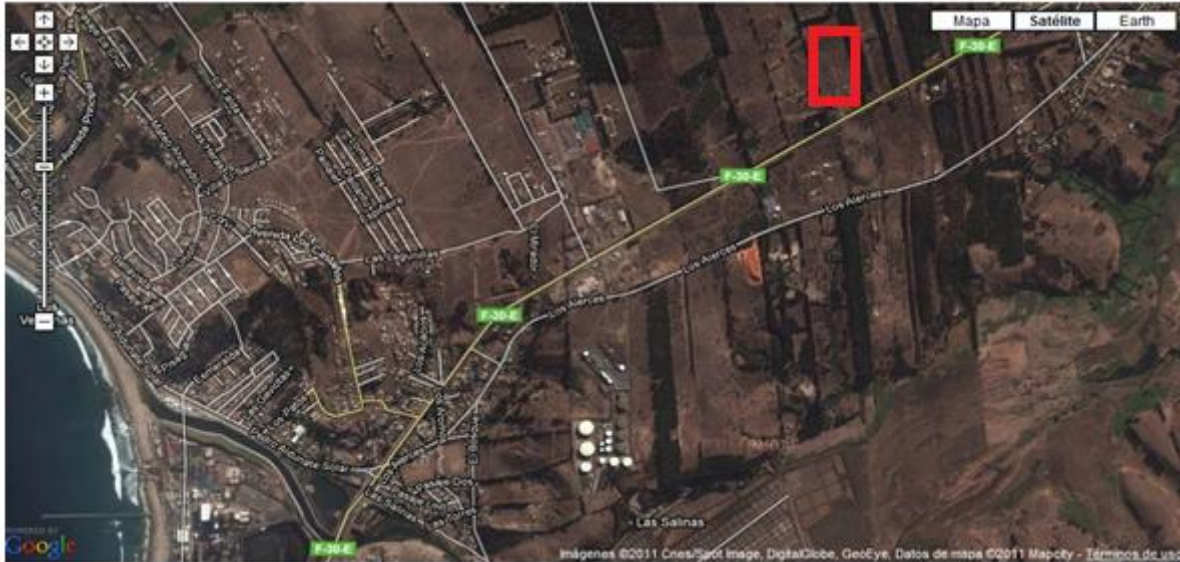


Figura 5: Sector de muestreo destacado en rojo (Fuente: Google Earth).

Como ya fue mencionado, la zona de Puchuncaví ha estado expuesta a las emisiones de la Fundición Ventanas por más de 40 años. Un estudio realizado por González e Ite en 1992, muestra que las concentraciones de metales pesados han ido en aumento en esta zona, comparando valores obtenidos para los años 1983 y 1991. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 6:

Tabla 6: Comparación de los contenidos totales en mg/kg de muestras tomadas entre 0-20 cm comparadas entre 1983 y 1991 (En el caso de As solo se tiene mediciones para 1991).

Punto de muestreo	Cd		Cu		Pb		Zn		As
	1983	1991	1983	1991	1983	1991	1983	1991	1991
A	0,2	3,2	78	695	38	347	68	99	77
B	0,5	4,2	228	1978	46	371	85	167	150
C	-	3,9	-	1097	-	374	-	137	98
D	2	11,9	1214	7921	150	717	98	512	724
E	-	3,1	-	1236	-	371	-	145	74
F	0,2	2,5	162	622	31	62	10	119	32
G	<0,5	2,2	114	334	13	43	55	99	31
H	1	2	96	242	22	40	90	120	18
I	0,2	1,9	150	250	35	39	32	60	32

Con el objeto de obtener muestras de suelo de esta misma zona, se realizaron dos visitas al sitio seleccionado. En la primera realizada el día 28 de Febrero de 2012 se recolectaron muestras para las tecnologías del lavado de suelos y la biorremediación (muestras LS y ER respectivamente), éstas fueron tomadas a una profundidad entre 0-20 cm, procurando sacar previamente las ramas y hojas superficiales.



Figura 6: Toma de muestras 0-20 cm de profundidad.

La segunda visita se realizó el día 28 de Marzo de 2012, con el objeto de recolectar la muestra para la técnica de la bioestabilización con microorganismos sulfatoredutores (muestras BE). Esta muestra fue tomada entre 50-80 cm de profundidad, tal como se muestra a continuación:



Figura 7: Toma de muestras 50-80 cm profundidad.

3.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUIMICA DEL SUELO

La biodisponibilidad y los riesgos que pueden presentar los metales presentes en el suelo dependen de varios parámetros, tales como el pH, potencial óxido reducción, humedad, contenido de materia orgánica, además de la concentración de los metales pesados propiamente tal.

Además es importante tener algo de información con respecto a la mineralogía presente en el suelo. Un estudio mineralógico realizado por Almendras M. en 2008 por microscopía óptica muestra que en una muestra obtenida del suelo de la zona de Puchuncaví está compuesto principalmente por los siguientes minerales:

Matriz de silicatos: cuarzo, feldespato, ortoclasa, plagiocasa, kaolín, clorita, ferromagnesianos y epídota.

Además se encontraron algunos minerales traza de Ti, Fe y Cu: magnetita, hematita, limonita, ilmenita, titanomagnetita, calcopirita y calcosina.

A continuación se muestran algunos parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas en el sitio seleccionado:

Tabla 7: Parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas.

Muestra	Profundidad (cm)	pH	Materia orgánica (%)	Conductividad (μS/cm)
LS	0-20	6,26	2,09	--
ER	0-20	6,43	2,12	87
BE	50-80	6,42	1,99	--

El pH de las muestras fue medido por el método de suspensión y determinación potenciométrica (ISO 10390:1994(E)), la materia orgánica se midió a través de la medición de carbono orgánico (Schulte, 1995) y la conductividad por medio del método del electrodo (Sociedad Chilena de la ciencia del suelo).

3.3 LAVADO DE SUELOS

3.3.1 Objetivo

El objetivo de esta tecnología es la extracción de los metales presentes en el suelo, a través de la desorción y/o solubilización mediante el uso de extractantes químicos.

3.3.2 Diseño e implementación del piloto

La tecnología del lavado de suelo se ha estudiado ampliamente, sobre todo a escala de laboratorio. En muchos de los estudios realizados se utilizan columnas pequeñas, por ejemplo Hauser *et al.* en 2005 usó columnas de 50 ml en sus estudios de extracción con agentes quelantes. Budianta *et al.* en 2006 por su parte ocupó una columna de 0,2 metros de alto por 50 mm de diámetro para sus estudios de lavado de suelos. Por lo tanto para la realización de esta prueba se propuso utilizar columnas de lavado, pero con dimensiones más grandes, de tal manera hacerlo más representativo.

El sistema de estudio para llevar a cabo el lavado de suelos consiste en una columna de acrílico de 10 cm de diámetro y 90 cm de altura (Figura 8), la cual se rellena en la parte inferior con polipropileno granulado, y luego se empaca con una muestra de aproximadamente 5 kg de suelo. Finalmente en la parte superior de la columna se rellena nuevamente con polipropileno. El uso del propileno granulado tiene como objetivo evitar la generación de caminos preferenciales del extractante utilizado en la columna.



Figura 8: Columna para el lavado de suelos.

A la muestra de suelo LS, se le midió el volumen de poro, además de los parámetros medidos anteriormente (pH, materia orgánica y metales totales). El método utilizado fue el método de la imbibición (Anexo B). La importancia de medir el volumen de poro es la referencia para la cantidad de solución a pasar por la columna. El volumen estimado fue de 1,2 L.

Dado que según la literatura expuesta en el capítulo de antecedentes, los ácidos son adecuados para la extracción de arsénico, se realizaron dos experimentos de lavado de suelos: en una columna se realizó un lavado secuencia, agregando EDTA y luego ácido fosfórico. En la otra columna se agregó primero el EDTA y luego se adicionó el ácido sulfúrico. La concentración utilizada de EDTA fue 0,1M y para el caso de los ácidos fosfórico y sulfúrico fue de 0,5M. La idea de realizar dos experimentos de lavado es poder comparar el efecto de los ácidos en la extracción de arsénico y también tener un duplicado experimental de esta tecnología con respecto a la extracción de cobre.

Por lo tanto, en cada columna se agregó primero 2,4 litros de EDTA y luego 1,2 litros del ácido respectivo. A la salida de la columna se recolectó el eluido en volúmenes de 400 ml aproximadamente (Figura 9), a estas soluciones se les midió arsénico y cobre mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA).



Figura 9: Recolección de muestras de eluido.

Debido al bajo porcentaje de remoción de arsénico con los ácidos en una concentración 0,5M, se realizó un segundo experimento de remediación para mejorar la recuperación de arsénico. En esta oportunidad se aumentó el volumen de extractante y su concentración. La concentración usada de ácido fosfórico y ácido sulfúrico fue de 3M, con un volumen agregado de 8 litros. La recolección de muestras se hizo de manera similar al experimento anterior, sacando cinco muestras para cada columna de aproximadamente 1,5 litros cada una, recuperando un volumen total de 7,5 litros de los 8 agregados.



Figura 10: Recolección de muestras para segundo experimento de lavado de suelos.

3.4 BIOESTABILIZACIÓN

3.4.1 Objetivos

Estabilización de metales pesados del suelo mediante el uso de bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales a través de su metabolismo producen ácido sulfhídrico, el cual al estar en contacto con metales pesados solubles, precipita como sulfuros metálicos.

3.4.2 Diseño e implementación del piloto

Para el desarrollo de los experimentos de bioestabilización se requiere un sistema que permita tener las bacterias en condiciones anaerobias y que también se le pueda inyectar el cultivo de células BSR y los nutrientes necesarios para su crecimiento. Por lo tanto se escogió un sistema muy similar al usado por Almendras M. (2008), el cual se describe a continuación.

Este sistema consiste en un cubo de acrílico de 30 cm de arista, el cual esta soportado por una estructura metálica móvil. El cubo posee orificios en la parte superior, los cuales permiten agregar los inóculos (de las BSR) y los nutrientes necesarios (Figura 11). También posee un embudo en la parte inferior para obtener el drenado del interior del cubo. El cubo se rellenó con aproximadamente 40 kg de suelo inalterado. Se prepararon dos cubos de tal manera de poder comparar el sistema remediado con el no remediado (sistema control).



Figura 11: Sistema experimental para bioestabilización.

Para realizar la bioestabilización con bacterias sulfato reductoras, se requiere aislar consorcios de este tipo de bacterias. A partir de la muestra de suelos de la zona de Puchuncaví se realizaron cultivos sucesivos. Primero se realizaron tres suspensiones con 10 g de suelo y 15 ml de cultivo (que sirvieron para verificar presencia de BSR). Luego de un mes se traspasaron a tres frascos de 300 ml, tomando un inóculo para un cultivo 10% v/v, obteniendo un total de 900 ml de cultivo. Luego de dos semanas se prepararon tres frascos de un litro al 10% v/v, de tal manera de obtener tres litros de cultivo finales, necesarios para la realización de los experimentos.

También se debe tener previamente medio cultivo BSR (Postgate), el cual se agrega periódicamente al sistema experimental, de tal manera de contar con los nutrientes necesarios para el desarrollo de las BSR. Se prepararon en total 8 litros de medio, cuya composición se detalla en los anexos.

Para el experimento propiamente tal, primero se prepararon los cubos colocando la muestra de 40 kg de suelo inalterado de la zona de estudio seleccionada. Luego, para el cubo de remediación, se aplicó un inóculo de dos litros de BSR. Lo anterior constituye la bioaumentación de las bacterias que ya estaban presentes en el suelo. Seguido a esto se adicionaron los nutrientes, mediante el medio de cultivo preparado, con un volumen de dos litros.

Después se adicionó nutrientes cada 15 días, agregando dos litros de medio de cultivo cada vez, completando un tiempo de 1,5 meses a partir de la primera aplicación de

inóculo y nutrientes. Los volúmenes de inóculo y nutrientes que se agregaron al cubo de remediación fueron distribuidos durante el período mencionado de tal manera que no superen el volumen de poro del cubo (8 litros).

Para el cubo de sistema control no se adicionaron inóculo ni nutrientes, para tener condiciones naturales en este sistema.

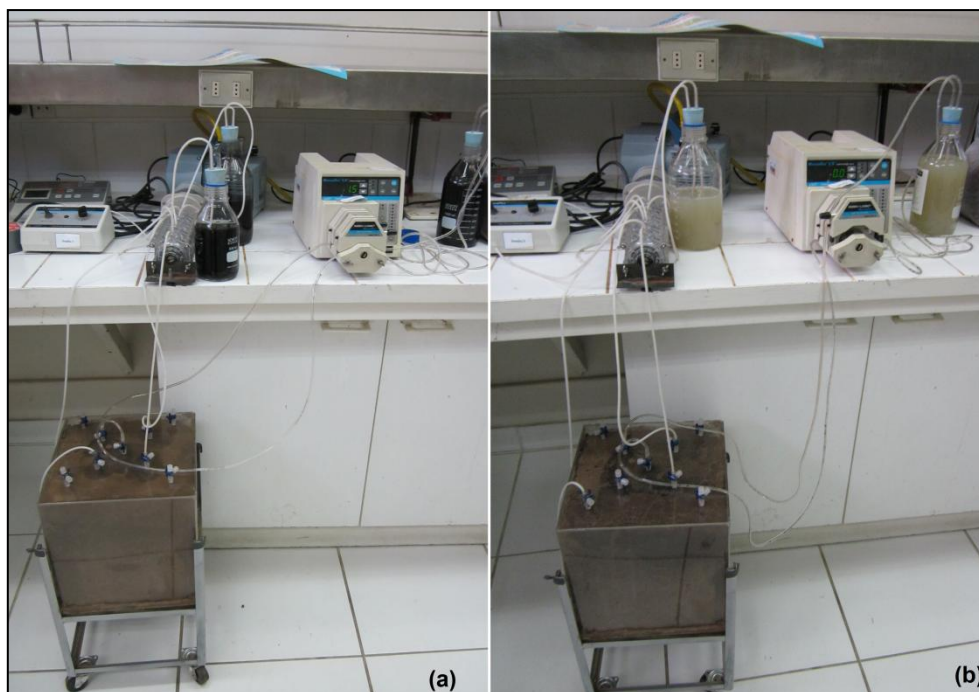


Figura 12: (a) Bioaumentación (b) Adición de nutrientes

Para poder cuantificar la eficiencia de la bioestabilización de los metales por efecto de las bacterias BSR, se adicionó agua acidificada con H_2SO_4 , a distintos pH con el objetivo de determinar el pH al cual los metales que están estables empezarían a movilizarse. Se recolectaron muestras a la salida del sistema de estudio, registrando el volumen de eluido, el pH y el potencial redox. Posteriormente las muestras se enviaron a un laboratorio certificado para la medición de cobre y arsénico totales, mediante espectroscopia de absorción atómica. Lo anterior se realizó con el sistema de remediación y con el sistema control.



Figura 13: Recolección de muestras de elución.

3.5 ELECTROREMEDIACIÓN

3.5.1 Objetivos

Extraer metales pesados del suelo mediante el paso de una corriente directa a través del suelo, basada en los tres mecanismos descritos. En este caso la realización de esta técnica se enfocará a la remoción de As y Cu.

3.5.2 Diseño e implementación del sistema experimental

En el caso de esta tecnología se tiene un amplio estudio a escala de laboratorio. En nuestro país por ejemplo se tienen trabajos enfocados en los principios teóricos y las variables principales involucradas en el proceso. Por ejemplo Hansen H. ha realizado varios estudios acerca del tipo de electrodos o campos eléctricos. Por lo que para la etapa experimental se usó un sistema a escala pequeña, basados en documentos científicos (Ashraf *et al.*, 2007 y Ferri *et al.*, 2009).

El sistema de estudio para desarrollar esta técnica consiste en una celda electrolítica de dimensiones 33cmx7cmx7cm (Figura 14), similar al usado por Ashraf *et al.* (2007), compuesto por un compartimento que contiene el suelo, dos electrodos y contactos eléctricos. Además se contará con separaciones de papel filtro ubicadas entre la muestra de suelo y el electrodo. El compartimento para suelo puede contener una muestra de suelo de aproximadamente 1,4 kg.

Los electrodos utilizados son de acero inoxidable 316, ya que es un material resistente a la oxidación y también accesible económicamente.

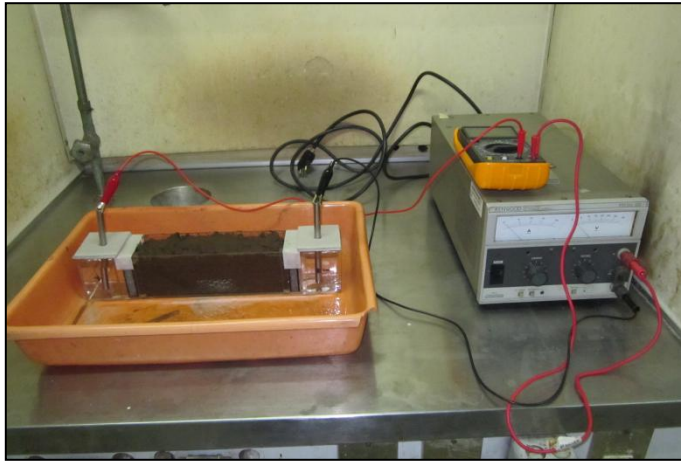


Figura 14: Sistema experimental para electroremediación.

Para esta tecnología se decidió realizar dos experimentos, los cuales se diferencian en el tiempo de tratamiento. Se hicieron experimentos de 16 y 24 horas de duración. En la literatura se reportan varios tiempos para experimentos de este tipo, los cuales varían entre algunas horas de tratamiento hasta varios días (Ashraf *et al.*, 2007 y Elsayed *et al.*, 2011).

Para llevar a cabo la experimentación, la muestra de suelo se trató con ácido sulfúrico 1M, hasta un 20% de contenido de ácido, tal como lo menciona Elsayed *et al.* con el objetivo de neutralizar algunos iones OH^- formados en el cátodo, ayudando al transporte de los cationes metálicos.

La solución utilizada como catolito y anolito es ácido sulfúrico 0,1M y se fija un voltaje de 20V en la fuente de poder, dado que normalmente se utiliza un gradiente de voltaje de 1 V/cm de celda (Ashraf *et al.*, 2007). Antes de encender la fuente de poder se conectan los terminales a los electrodos determinando el cátodo y ánodo. La corriente a través de suelo fue medida mediante un multímetro, monitoreada en períodos de una hora.

Una vez terminado el tiempo de tratamiento en cada caso, se recolectaron las soluciones del cátodo y ánodo, se midió su volumen y fueron enviadas para la medición de los metales presentes mediante ICP-MS. El suelo tratado se particionó, obteniendo cinco muestras a lo largo de la celda (Figura 15), a las cuales se le midió la masa, su pH y posteriormente fueron enviadas para medir cobre y arsénico por espectroscopia de absorción atómica, de tal manera de obtener un perfil de los metales a través de la celda.

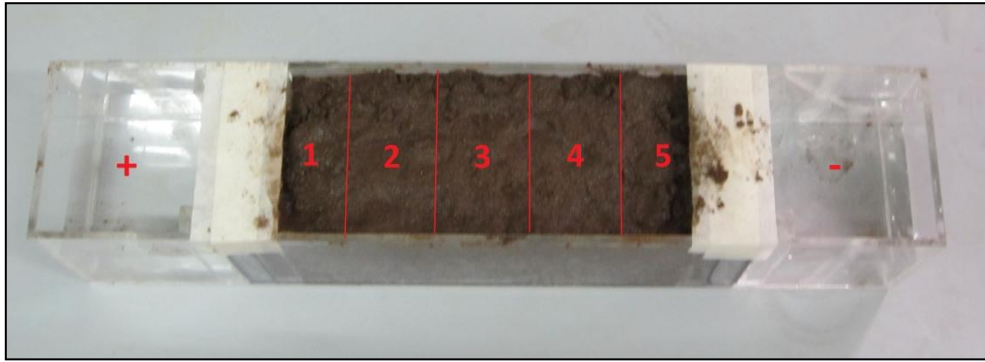


Figura 15: Partición de la muestra tratada por electroremediación.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 PRESENCIA DE BSR EN LA MUESTRA DE SUELO

Una etapa importante en la caracterización del suelo fue verificar la presencia de bacterias de tipo sulfatoreductoras. Estas bacterias tienen la capacidad de precipitar los metales en forma de sulfuros, en forma indirecta, ya que a través de su metabolismo producen ácido sulfhídrico que en contacto con metales solubles generan sulfuros metálicos. Verificar la presencia de estas bacterias en la muestra de suelo recolectadas permitirá obtener un inóculo para utilizarlo en la aplicación de la tecnología de la bioestabilización.

Para identificar los consorcios que realicen sulfato reducción se prepararon tres suspensiones con 10 gramos de suelo en 15 ml de medio de cultivo Postgate (ANEXO A), además se preparó una suspensión blanco en la cual se reemplazó la muestra de suelo por medio de cultivo, en tubos de ensayo. Para las cuatro suspensiones anteriores se incubaron a 37°C, manteniendo condiciones de anaerobiosis (condiciones requeridas por bacterias sulfato reductoras).

Para el blanco y las tres suspensiones preparadas se monitoreo el pH y potencial redox (Eh) a los 7, 14 y 28 días de cultivo.

Tabla 8: Mediciones de pH y Eh para las suspensiones preparadas.

Muestra	7 días		14 días		28 días	
	pH	Eh (mv)	pH	Eh (mv)	pH	Eh (mv)
Blanco	6,23	188,1	6,29	276,7	6,27	246,4
1	6,2	-6,2	6,48	-116,2	6,54	-128,6
2	6,54	-212,2	6,73	-168,7	6,69	-154,1
3	6,35	-54,9	6,58	-200,7	6,68	-194,7

Los valores de pH se mantuvieron en el rango 6,0 y 7,0 sin presentar grandes diferencias entre las distintas suspensiones. Además el potencial redox siempre estuvo en valores negativos, lo que demuestra que se tienen las condiciones reductoras esperadas, las que son apropiadas para el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras.

Otro aspecto importante para constatar la presencia de consorcios de bacterias sulfato reductoras es la formación de precipitado negro, a causa de la precipitación de un sulfuro de hierro (FeS). También este tipo de cultivos posee un olor muy característico dado por la producción de gas sulfhídrico (Almendras, 2008). Para las suspensiones preparadas se obtuvo una gran cantidad de precipitado en dos de las suspensiones y bastante olor a gas sulfhídrico en todos los tubos con muestra de suelo.

4.2 CARACTERIZACIÓN METALES PRESENTES EN EL SUELO

Una vez recolectadas las muestras, es importante medir las concentraciones de los metales presentes, enfocándose en el arsénico y el cobre.

Las mediciones se realizaron a través del método ICP-OES (Método EPA), cuyos resultados principales se muestran a continuación:

Tabla 9: Concentración de los metales presentes en las muestras recolectadas.

Metal	Muestra LS	Muestra ER	Muestra BE
	(mg/kg)		
As	13	11,9	9,3
Cu	38,5	43	24,5
Cd	0,74	0,79	0,54
Fe	48300	48300	44200
Pb	<30	<30	<30
Zn	103	103	76,5

Los resultados presentados en la Tabla 9 muestran altas concentraciones de hierro en el suelo, lo que puede deberse a las trazas de minerales de Fe que contienen este tipo de suelos. Además se observa una disminución general de la concentración de los metales al comparar la muestra BE con las muestras LS y ER, lo que puede explicarse por la diferencia de profundidad a la que fueron tomadas las muestras.

4.3 LAVADO DE SUELOS

Luego de la realización de los experimentos de remediación se enviaron las muestras a un laboratorio certificado, para los análisis de arsénico y cobre por absorción atómica. Los resultados que se muestran a continuación, comparan la masa recuperada de cada metal seleccionado (Cu o As) en ambas columnas de experimentación.

4.3.1 Cobre

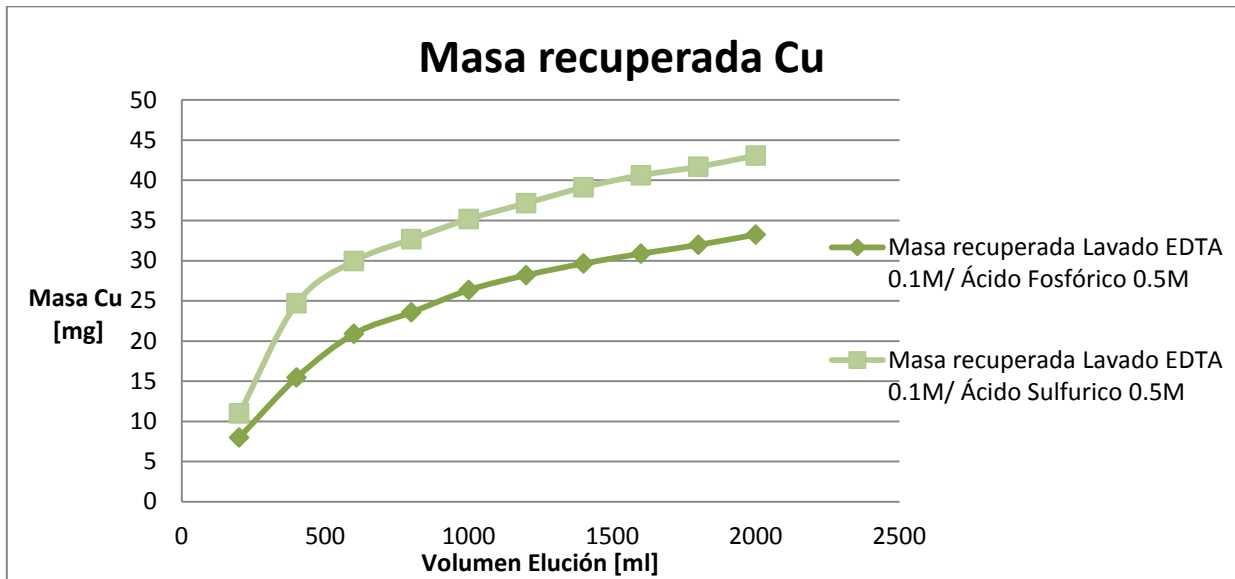


Figura 16: Masa recuperada de Cobre primer lavado.

En la Figura 16 se muestran los resultados de extracción de cobre del primer lavado. Para el caso del lavado con EDTA (0,1M)/Ácido Fosfórico (0,5M), se tiene una recuperación de cobre de 33,24 mg, correspondiente al 15% de la masa total de cobre en el suelo no remediado.

Para el lavado con EDTA (0,1M)/Ácido Sulfúrico (0,5M), se recuperó una masa de 43 mg de cobre, que corresponde al 20% del cobre total en el suelo no remediado.

En el segundo lavado no se midió el cobre extraído, ya que el uso de ácido tiene por objetivo la extracción de arsénico, pero al final de los experimentos se midió la concentración de metales en el suelo remediado por ICP, por lo que se pudo obtener la masa recuperada de cobre en el segundo lavado, obteniéndose 66 mg para el caso del ácido fosfórico y 62 mg para el caso del ácido sulfúrico.

4.3.2 Arsénico

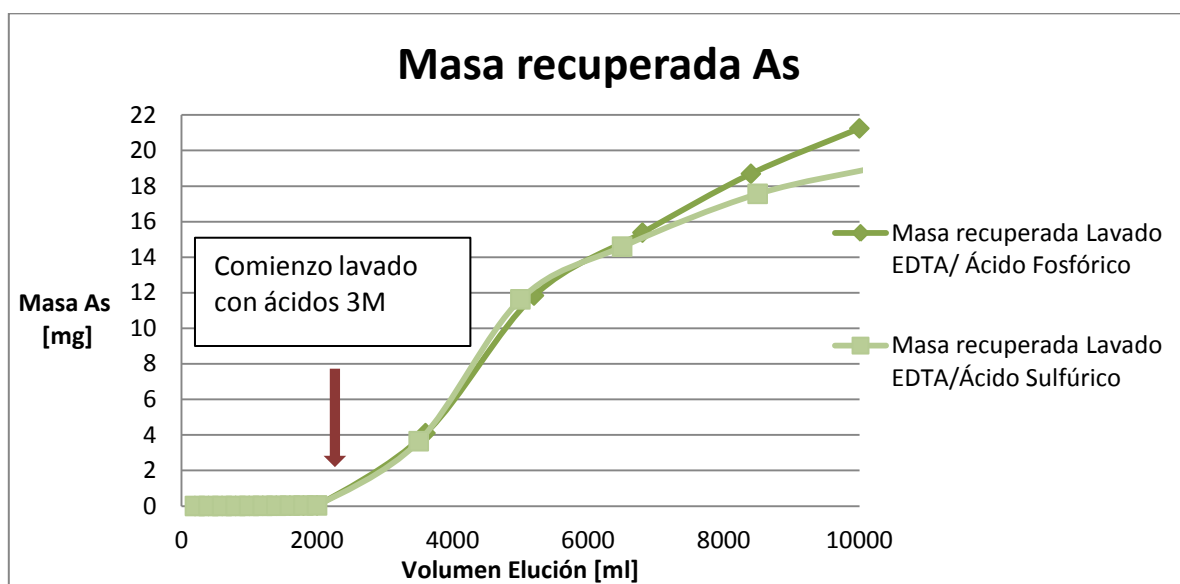


Figura 17: Recuperación de As para ambos lavados.

Para el caso del arsénico, en el primer lavado, tanto para el lavado EDTA (0,1M)/Ácido Fosfórico (0,5M) y para el EDTA (0,1M)/Ácido Sulfúrico (0,5M), se tiene una recuperación muy baja de arsénico, 0,03 mg en cada caso.

Por esto, además de lo anterior, se realizó un segundo lavado para el cual se aumentó la concentración de ambos ácidos a 3 molar (3M) y también se aumentó el volumen de extractante a 8 litros. Tal como lo muestra la Figura 17 al realizar el lavado con los extractantes más concentrados, la recuperación aumentó, llegando hasta una masa recuperada de 21 mg para el caso del ácido fosfórico 3M y 19 mg para el caso del ácido sulfúrico (Figura 17). Estas masas corresponden al 28% y 25% respectivamente, con respecto al que contenía originalmente el suelo.

En esta tecnología se utilizaron ácidos y agentes quelantes, dado que los metales requieren de estos compuestos debido a su baja solubilidad en solución acuosa (Moutsatsou *et al.*, 2005). Para el primer lavado realizado se tiene que el uso de EDTA muestra buenos resultados para el cobre, algunos estudios hechos a escala de laboratorio muestran recuperaciones del 41% de cobre con EDTA 0,1M (Moutsatsou *et al.*, 2005) o del 49% con EDTA 0,002M más un surfactante (Ehsan *et al.*, 2006). En este experimento se obtuvo recuperaciones del 15% y 20%, las que se consideran aceptables para un sistema más grande, en el cual se utilizó una muestra de 5,7 kg de suelo. Un problema que se puede tener para la disolución de cobre, es la presencia de este metal como calcopirita, forma que es poco soluble. Esta idea se basa a partir de un estudio mineralógico realizado en estudios previos mencionado anteriormente. Otro

punto a considerar es que no se tiene información sobre las fracciones en que se encuentra el cobre, es decir, que fracción es intercambiable, levemente ácida, reducible, oxidable, etc. lo anterior se puede obtener a través de una extracción secuencial, la cual según Reddy *et al.* (1999) aumentaría la efectividad del proceso de remediación. A pesar de lo anterior los resultados confirman que el EDTA es un buen quelante de cobre, incluso a bajas concentraciones del extractante.

La extracción de arsénico con EDTA fue bajísima, Moutsatsou *et al.* (2006) obtuvo recuperaciones del 13% usando EDTA 0,1M. En este caso la extracción casi nula puede deberse a la ineficiencia del EDTA para formar complejos estables con arsénico (Tokunaga y Toshikatsu, 2002). Los resultados reafirman que el uso de ácidos para extraer arsénico es una buena opción para realizar el lavado de suelos.

Para el caso de los ácidos se puede hacer dos análisis. En el primer lavado se usó una concentración baja de los ácidos (0,5M), con los propósitos de tener menores costos y de que el ácido no dañe tanto el suelo, ya que al usar ácidos más fuertes se hace necesario un post-tratamiento al suelo, dado que podrían dañar el suelo e imposibilitar usos futuros. Desafortunadamente la extracción de arsénico fue menor al 1% de la masa inicial del metal, lo que muestra que este elemento está fuertemente unido a las partículas de suelo, o sus formas químicas son poco solubles. Según estudios de IBEROARSEN, el arsénico es poco soluble en suelos donde el tamaño de partículas es pequeño, y para el suelo remediado se tiene que es de tipo arenoso en su mayor parte (Fundación Chile, 2012).

En el segundo lavado se utilizaron ácidos más concentrados, con una concentración de 3M cada uno. Los resultados muestran recuperaciones muy similares para el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico (28% y 25% respectivamente), lo que refleja un aumento de solubilidad de las formas químicas de arsénico con estos extractantes. Como se mencionó el problema de usar ácidos fuertes en la necesidad de realizar tratamientos posteriores, de tal manera de poder darle un uso futuro al suelo. El uso de ácido fosfórico es interesante, dado que le entrega al suelo iones PO_4^{3-} , los que pueden ayudar a fertilizar, lo que da un valor agregado al uso de este compuesto y se ahorra los costos involucrados en post-tratamiento.

4.4 BIOESTABILIZACIÓN

Los resultados obtenidos que se muestran a continuación comparan la recuperación de cada metal (cobre y arsénico) entre el sistema biorremediado y el sistema control.

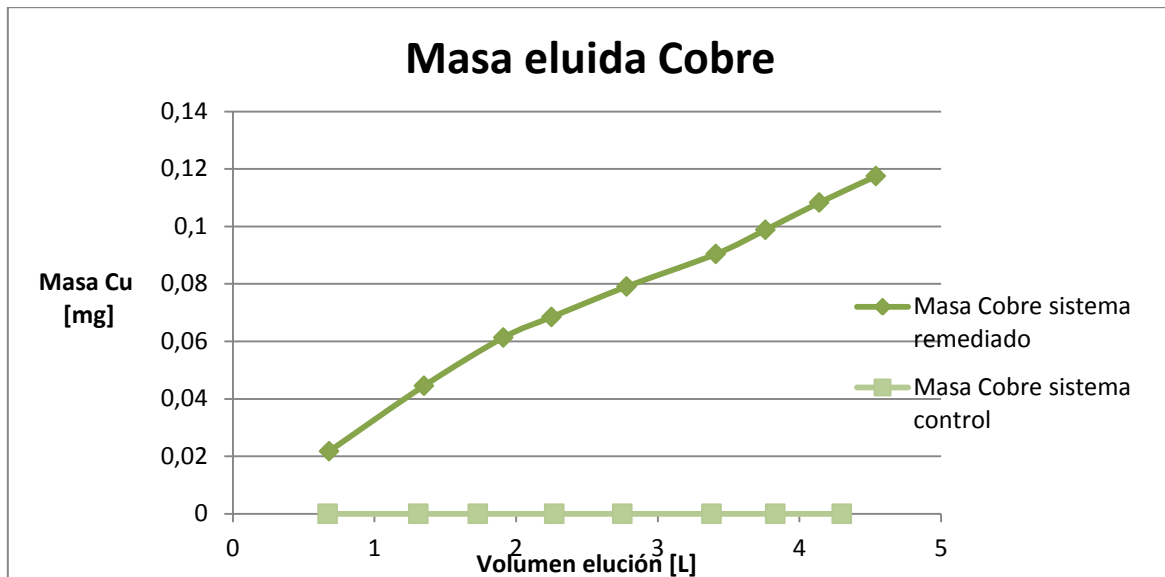


Figura 18: Masa eluida de cobre.

En la Figura 18 se muestra la masa de cobre eluida de ambos sistemas de estudio. Para el caso del sistema biorremediado se tiene una masa eluida de 0,11 mg de cobre y para el sistema control se tiene una masa de 0,09 mg de cobre.

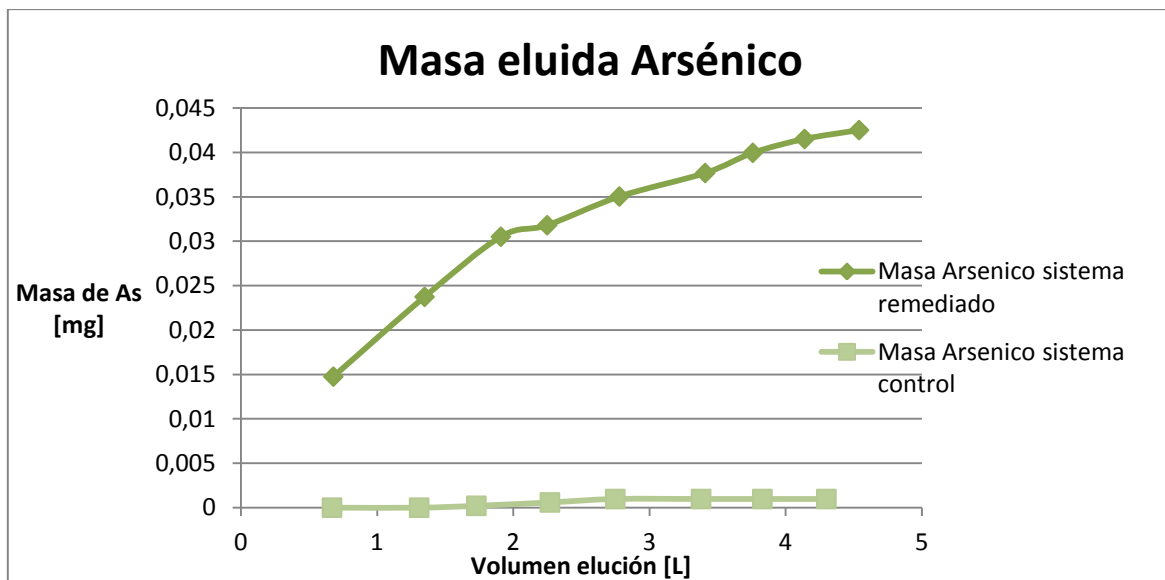


Figura 19: Masa eluida de arsénico.

Para el gráfico mostrado en la Figura 19 se tiene que la masa eluida de arsénico en el sistema biorremediado es 0,042 mg, mientras que para el sistema control se eluyeron 0,005 mg de arsénico.

Otro parámetro que se midió a la salida del sistema de remediación fue el pH del eluido, lo que se muestra en los siguientes gráficos:

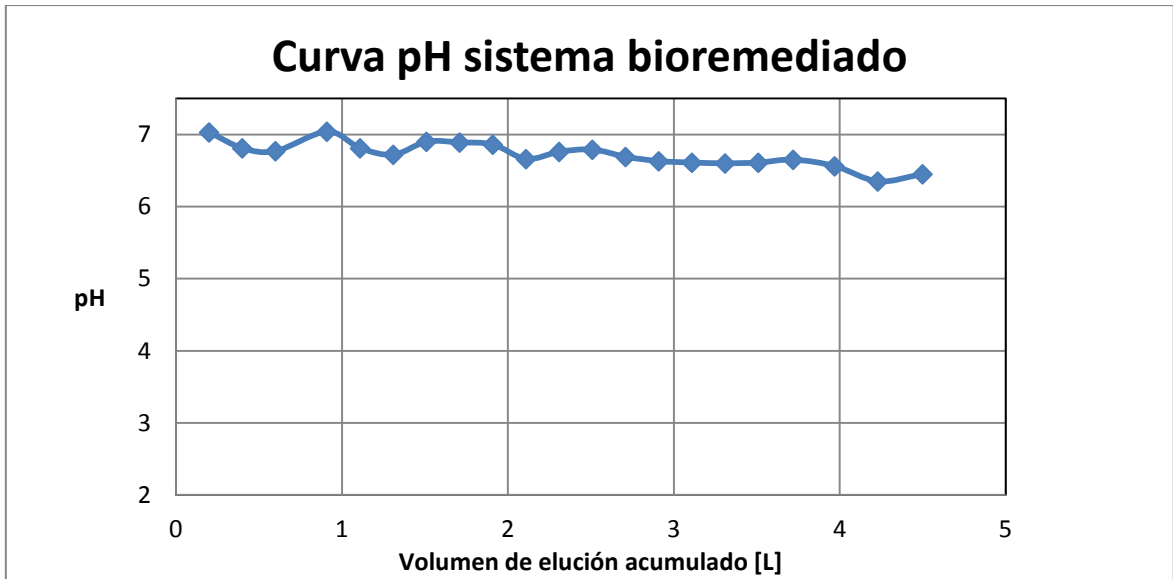


Figura 20: pH del eluido sistema biorremediado.

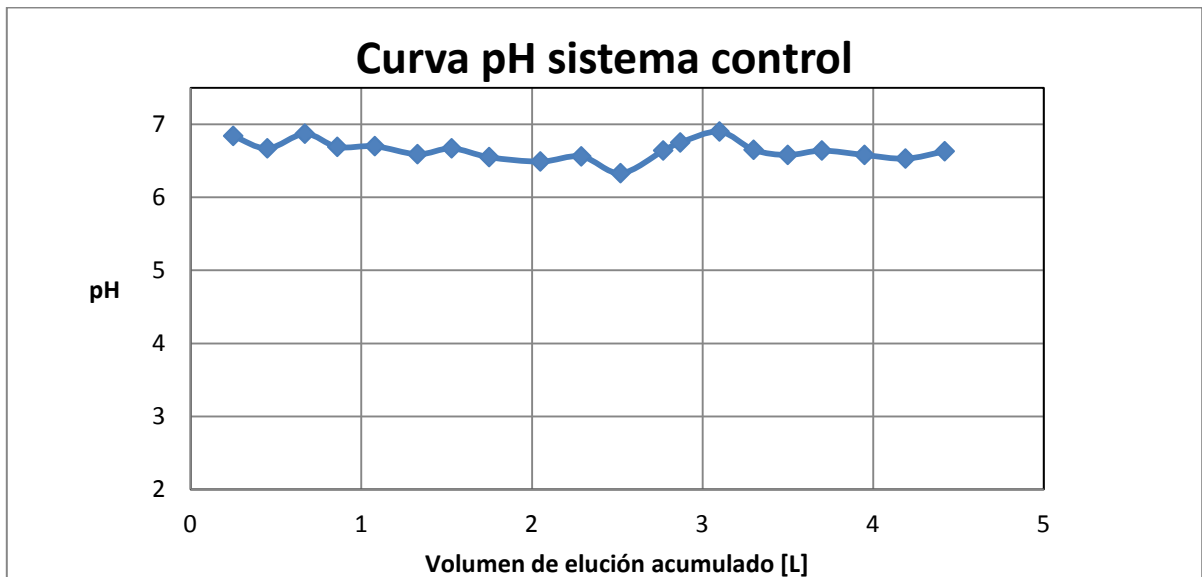


Figura 21: pH del eluido sistema control.

Los gráficos de las Figura 20 y Figura 21 muestran que el pH del sistema biorremediado y el sistema control están en torno a valores de 6 a 7, condiciones propicias para las BSR.

Finalmente a la salida de los cubos de remediación se midió el potencial rédox de cada muestra de eluido, el valor promedio del potencial rédox para el sistema biorremediado es -93,1 mV y para el sistema control es -91,4 mV, por lo que ambos sistemas tienen un ambiente reductor.

La eficiencia de la tecnología de bioestabilización depende de la estabilización de los metales, dada por el mecanismo de las BSR, lo que resulta en la precipitación de los sulfuros metálicos. Por lo tanto al medir las muestras de eluido lo esperable es que se obtengan pequeñas cantidades de masa de metal eluida para el sistema biorremediado, comparadas con el sistema control.

Al comparar las masas eluidas de cobre y arsénico entre los dos sistemas estudiados se tiene la masa de metal eluida en el control es menor que la masa que eluye para el sistema biorremediado, por lo que no se puede establecer que la poca cantidad de metales obtenidos a la salida del cubo de remediación sea causa de la precipitación de sulfuros metálicos producto del metabolismo de las BSR.

Estos resultados contrarios a lo esperado pueden deberse a diferentes causas, las que por supuesto tienen que ver con las características fisicoquímicas del suelo y de la forma en que se encuentran los metales en la muestra contenida en el sistema de estudio.

Una primera observación que se puede hacer es que los metales en este sistema, y por ende, los metales en el suelo, se encuentran bastantes unidos a la matriz, hecho que se puede afirmar por la baja elución obtenida, incluso cuando se adicionó agua a pH 1,0 ó 2,0. En un estudio de biodisponibilidad realizado por Almendras M. en 2008 con suelos de la zona de Puchuncaví obtuvo que para muestras de profundidad 70-80 cm (similar a la muestra utilizada) el cobre soluble corresponde al 12% del total, mientras que el arsénico soluble es el 38% de la masa total del metal. La medición de las concentraciones de los metales (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.), muestra una concentración de cobre total de 24,5 mg/kg para la muestra BE, por lo que para 40 kg de muestra utilizados en el cubo, se tendría una masa de 961 mg de cobre, de los cuales sólo 115,3 mg estarían en formas solubles para ser bioestabilizados. El arsénico medido en la muestra tiene una concentración de 9,3 mg/kg, obteniéndose una masa de 365 mg totales de arsénico en la muestra del cubo y con 139 mg soluble distribuido en la muestra para ser estabilizado por las BSR.

Para el arsénico se tiene que su disponibilidad está asociada al estado de oxidación en que se encuentre (Deneux-Mustin, 2003). Para condiciones reductoras de $E_h < -100$ mV, la especie dominante es el arsenito (As^{+3}), la cual posee una alta solubilidad, mientras

que para condiciones aerobias con $E_h > 450$ mV, la especie que predomina es el arseniato (As^{+5}), cuya movilidad depende de la presencia de hierro. Por lo que para las condiciones del suelo (E_h promedio = -93,1 mV) se tendría un estado intermedio entre ambas especies, con distintas solubilidades.

Con respecto al pH se puede decir que ambos sistemas de estudio presentan un valor que se mantiene entre 6,0-7,0, por lo que se puede decir que los sistemas poseen capacidad buffer, aun cuando se agregaron aguas acidificadas incluso a pH 1,0 ó 2,0. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Almendras M., en donde también se tiene una estabilidad del pH, que disminuyó al adicionar agua a pH más bajo y permitió eluir metales a la salida del sistema. Lo anterior no ocurrió en los experimentos realizados, por lo que quizá se debió aplicar más volumen de agua de elución o aplicar condiciones ácidas más fuertes al realizar ese procedimiento.

Las condiciones de pH mencionadas también influyen en la especiación de los metales, a pH ácido se tiene una mayor movilidad de los metales, salvo para metales como el As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino (Galán y Romero, 2008). Al pH medido se tendrá baja movilidad de Cu y un poco mayor para el caso del Arsénico.

También se tiene que otros parámetros, como por ejemplo el tamaño de partícula, ya que a menor tamaño de partícula se tendrá una mayor fijación de metales, producto de la adsorción de éstos (IBEROARSEN). Por lo que en este caso se puede decir que los metales estarán poco disponibles por tratarse de un suelo de estructura granular fina.

4.5 ELECTORREMEDIACIÓN

Como ya se mencionó para esta parte experimental se realizaron dos tiempos de tratamiento diferentes, a continuación se muestran los resultados para cada caso:

4.5.1 Tiempo de tratamiento: 16 horas

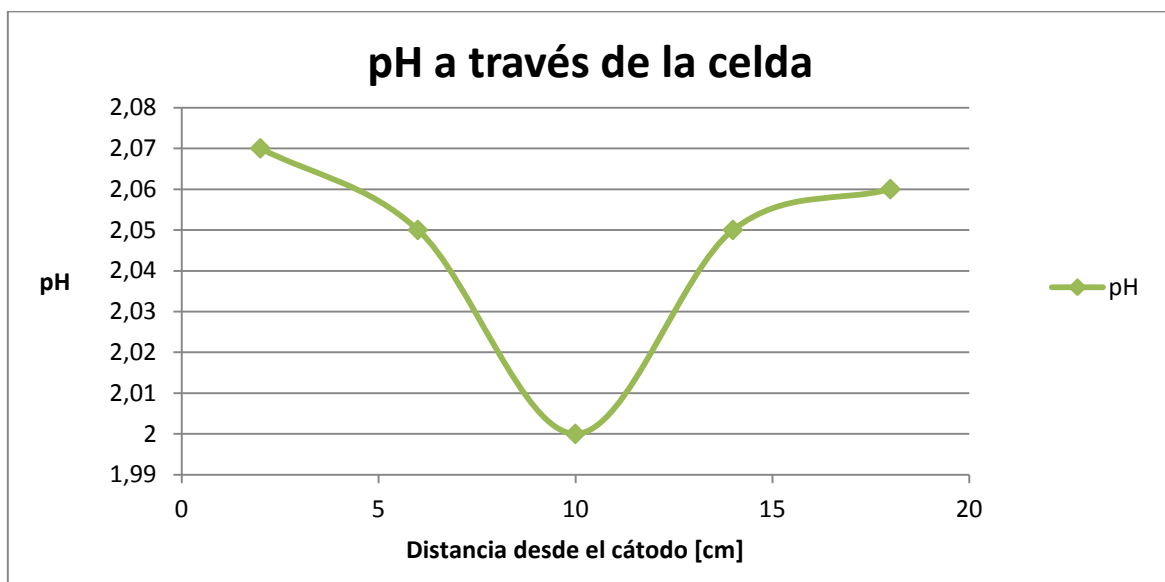


Figura 21: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=16h.

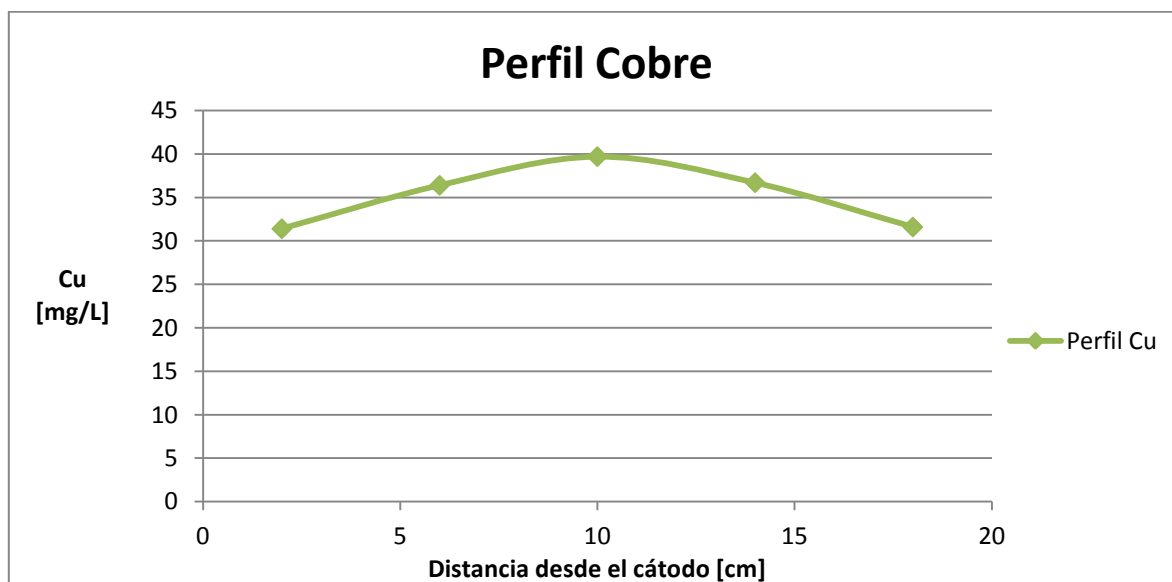


Figura 22: Perfil de concentración de cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.

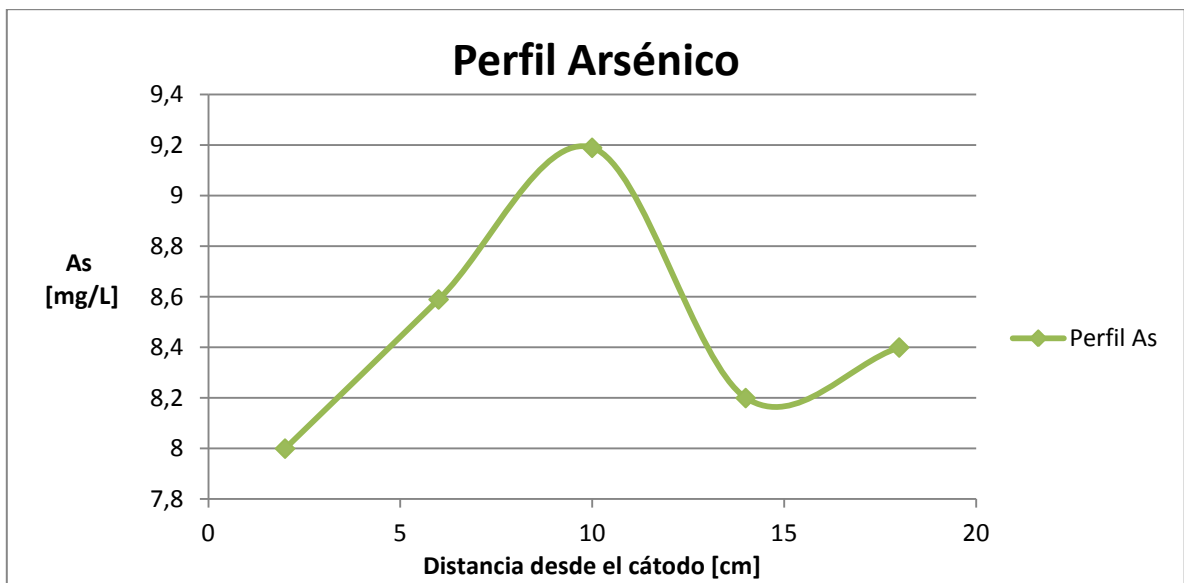


Figura 23: Perfil de concentración de arsénico en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.

Además se tiene que la solución anódica contiene 0,431 mg/L de arsénico, que corresponden a 0,05 mg de este metal en el total de la solución y una concentración de 11,4 mg/L de cobre, que en términos másicos corresponde a 1,56 mg.

La solución catódica tiene una concentración de 0,148 mg/L de arsénico, que representan 0,02 mg en términos másicos, mientras que para el caso del cobre son 4,98 mg/L, correspondientes a 0,73 mg de este metal.

4.5.2 Tiempo de tratamiento: 24 horas

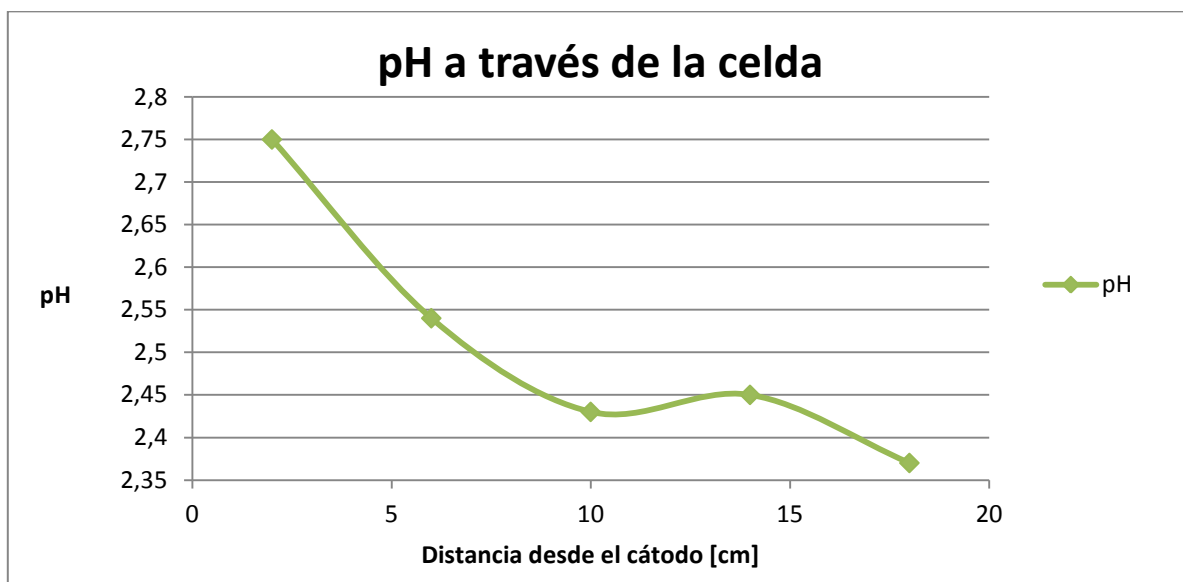


Figura 24: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=24h.

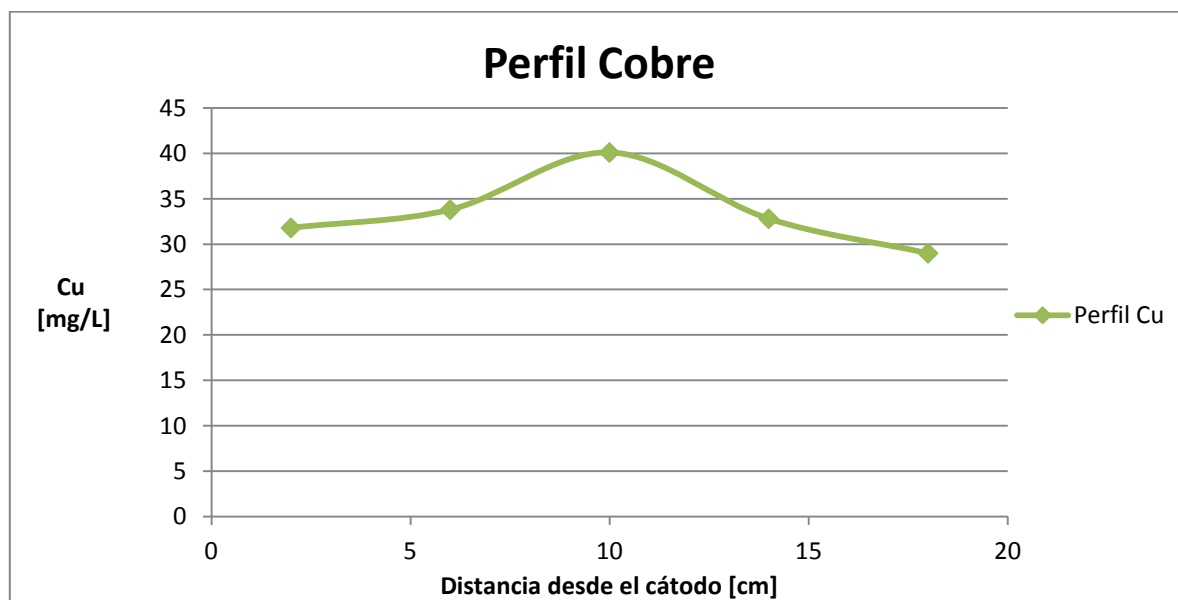


Figura 25: Perfil concentración cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=24h.

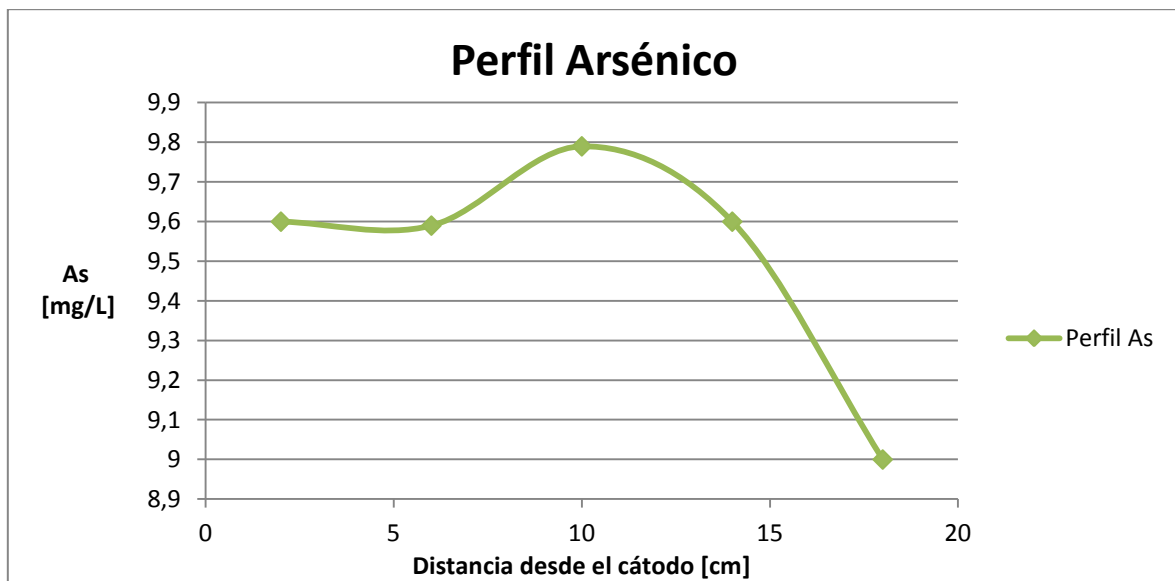


Figura 26: Perfil de concentración arsénico de la muestra de suelo tratada en la celda $t=24h$.

De igual manera que el experimento de electroremediación anterior se midió la concentración de cobre y arsénico en las soluciones anódica y catódica. La solución anódica tiene una concentración de arsénico de 0,168 mg/L y 4,96 mg/L en el caso del cobre, las que en términos de masa corresponden a 0,07 mg y 2,14 mg respectivamente.

La solución catódica por su parte tiene 0,03 mg/L de arsénico y 4,84 mg/L de cobre, correspondientes a 0,01 mg de arsénico y 2,36 mg de cobre.

Si se analiza las curvas de pH a través de la celda de electroremediación, se puede decir que para el experimento de 16 horas (Figura 21) se tiene un pH en el rango 2,00-2,07, valores aceptables debido a la adición previa de H_2SO_4 1M al suelo de la celda, si se compara el perfil con resultados típicos, como los obtenidos por Elsayed et al. se tiene que el pH no muestra la tendencia esperada, en donde el pH debe ir decreciendo a medida que se aleja del cátodo, lo que puede deberse al insuficiente tiempo de tratamiento que imposibilitaría la migración completa de los iones H^+ a través de la celda. Para el caso del experimento de 24 horas (Figura 24) se obtuvo una curva de pH como la esperada, con pH en el rango 2,37-2,75. Lo anterior reafirma que se requiere de mayor tiempo de tratamiento para tener una correcta migración del frente ácido, y por ende, de los metales presentes en la muestra.

Los perfiles de concentración de cobre mostrados en las Figura 22 y Figura 25 muestran un perfil creciente desde el cátodo, el cual llega el máximo en la zona media y luego decrece a un nivel parecido al cátodo. Autores como Elsayed *et al.* obtuvieron perfiles más bien decrecientes desde el cátodo hacia el ánodo, lo que se apoya también

en los mecanismos de transporte que predice una migración de los cationes metálicos hacia la zona del cátodo (Ferri *et al.*, 2009 y Elsayed *et al.*, 2011). Una posible causa de este tipo de comportamiento puede deberse a que el tiempo de tratamiento es insuficiente para que el cobre se acumule con una mayor concentración al lado del cátodo.

En el caso de los perfiles del arsénico de las Figura 23 y Figura 26 muestran distintos resultados entre los dos experimentos realizados. Para el experimento de 16 horas se tiene un perfil creciente cercano al cátodo, que luego desciende nuevamente hacia el ánodo. El comportamiento descrito se puede explicar de la misma manera que para el caso del cobre, es decir, el tiempo de tratamiento es insuficiente para lograr un comportamiento como el esperado. Por otro lado para el experimento de 24 horas se obtuvo un perfil decreciente desde el cátodo, lo que responde bastante bien a lo esperado según los mecanismos propuestos por Elsayed *et al.* y Ferri *et al.*, lo anterior permite decir que el arsénico necesitaría de un tiempo menor para migrar hacia el cátodo con respecto al cobre.

Finalmente si se observan los resultados de las masas obtenidas de metal en las soluciones anódica y catódica. En el caso del experimento de 16 horas se obtiene una mayor cantidad de metal en la zona anódica (0,05 mg de As y 1,56 mg de Cu en el ánodo contra 0,02 mg de As y 0,73 mg de Cu en el cátodo), lo que es contrario a lo esperado, este comportamiento se podría explicar nuevamente por el poco tiempo de tratamiento y también por el tipo de electrodos, los que en este experimento formaron una capa blanca, probablemente a los carbonatos presentes en el suelo. Para el experimento de 24 horas se observa una masa de cobre mayor en la solución anódica, mientras que el arsénico se acumuló más en la solución catódica, lo que reafirma que el arsénico requiere menor tiempo de tratamiento que el cobre para migrar correctamente, además para este experimento se monitoreó hora a hora el estado de los electrodos, limpiándolos para evitar cualquier depósito sobre ellos.

4.6 EFICIENCIA DE LAS TECNOLOGÍAS

Para definir la eficiencia de las tecnologías probadas en el trabajo experimental realizado, se debe mencionar que para el caso de las tecnologías del lavado de suelos y electrorremediación la eficiencia está dada por la cantidad de metal removida desde el suelo, mientras que para la bioestabilización por BSR la eficiencia estará dada por la cantidad de metal estabilizado en la matriz del suelo.

A continuación se muestra una tabla resumen de la eficiencia de las técnicas de remediación implementadas.

Tabla 10: Resumen de eficiencia de las tecnologías.

Tecnología	Eficiencia para Arsénico	Eficiencia para Cobre
Lavado de suelos	28% y 25% de la masa de As en la muestra removida. Uso de ácidos fosfórico y sulfúrico 3M.	15% y 19% de la masa de Cu en la muestra removida. Uso de EDTA 0,1M
Bioestabilización	99% de la masa de As retenida en el sistema experimental (*).	99% de la masa de Cu retenida en sistema experimental (*).
Electrorremediación	<1% de remoción de As en las soluciones, pero obtención de perfiles esperados para tratamiento de 24 horas.	4% y 7% de Cu en las soluciones, perfiles diferentes a lo esperado.
(*) Los resultados mostrados son del sistema biorremediado y se debe considerar que el sistema control que muestra resultados similares.		

4.7 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS

Las tres tecnologías desarrolladas en el trabajo experimental fueron seleccionadas bajo el contexto de la estrategia de remediación planteada y también por el contexto en que se encuentra este proyecto. Una forma de comparar estas técnicas de remediación es a través de sus ventajas, desventajas y algunos parámetros críticos.

El lavado de suelos tiene la ventaja de ser de fácil implementación y de tener la opción de tratar una amplia gama de contaminantes tales como compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo, cianuros y los metales. Una desventaja que se puede presentar al aplicar esta tecnología a suelos contaminados es la necesidad del post-tratamiento para eliminar los contaminantes y agentes residuales que pueden impactar fuertemente al suelo (Fundación Chile, 2012). Otro aspecto relevante en el aspecto económico, dado que en algunos casos la razón extractante-suelo es bastante alta (Dermont *et al.*, 2008), lo que podría afectar la factibilidad de su aplicación.

La bioestabilización es una tecnología atractiva en cuanto a la utilización de los mecanismos metabólicos, en los cuales se puede realizar oxidación, reducción, metilación, formación de complejos, biosorción, acumulación intracelular, entre otros (Fundación Chile, 2012). Por esto es una buena alternativa para transformar metales en formas que presentan baja biodisponibilidad, pero es relevante conocer el grado de estabilidad de los metales en el suelo estudiado, la especiación en el cual se encuentran en el suelo o cómo es su interacción con la matriz, sobre todo si se trata en

el estrato anaerobio, donde los metales se presentan en menor concentración. (Dado lo observado en el estudio realizado).

Ahora, al describir la tecnología de electrorremediación, se tiene un aspecto positivo en cuanto a que utiliza varios mecanismos de transporte, activados por el uso de una corriente (Elsayed *et al.*, 2011). Dado que en algunos casos se requiere de varios días de tratamiento, su factibilidad también podría estar dada por la cantidad de energía consumida para un grado de remoción aceptable. También se tiene que el tipo de electrodos es un punto importante, ya que su material, tamaño para el diseño, podría afectar la aplicabilidad de esta tecnología por los costos involucrados.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Caracterización del suelo

La caracterización del suelo realizada se enfocó en la medición de la concentración de los metales presentes y algunos parámetros fisicoquímicos, principalmente. Cabe señalar que se hubiese tenido mejores resultados con una caracterización más detallada del suelo, incluyendo la especiación en que se encuentran los metales y su biodisponibilidad en la matriz. En este caso no se realizaron por motivos económicos principalmente. Se recomienda incluir estas metodologías en estudios futuros.

5.2 Lavado de suelos

Es una tecnología de fácil implementación, la cual sería accesible de llevar a una escala mayor. Los reactivos utilizados sirvieron para la extracción de los contaminantes objetivos planteados. Se confirmó la aplicabilidad del extractante EDTA para remover cobre de este suelo, a pesar de la baja concentración utilizada. Dada la experiencia realizada, se recomienda aumentar el número de etapas de lavado de suelo con un mismo extractante, o aumentar la alimentación del reactivo fresco, para así llegar a porcentajes de remoción mayores. En relación a la remoción de arsénico, se debió utilizar una concentración alta de los extractantes ácidos, lo que reflejaría que el arsénico está asociado a los minerales que constituyen la matriz. De todas maneras se obtuvieron resultados similares tanto para el ácido fosfórico como el ácido sulfúrico, pero se recomienda la utilización de ácido fosfórico, ya que permite enriquecer el suelo con fosfato, lo que podría añadir propiedades fertilizantes. Para una posible aplicación a escala mayor de esta tecnología evidentemente se recomienda un tratamiento posterior que permita sacar las cantidades residuales de ácidos y poder darle un uso futuro al suelo, que es lo deseable en el marco de este trabajo de título.

5.3 Bioestabilización

Con respecto al diseño del piloto se puede decir que funcionó bastante bien con respecto a la realización experimental. De todas maneras no se pudo evitar que estas soluciones tengan caminos preferenciales en el sistema, por lo que se tiene un problema a abordar a futuro. También sería importante para consideraciones futuras la realización de una extracción química secuencial previa a la aplicación de la técnica, ya que ésta permite conocer el tipo de fracciones presentes en el suelo (intercambiable soluble, débilmente ácidos, complejos precipitados, muy insoluble), y entrega información importante acerca de la conveniencia de aplicar este tipo de tecnología. Los resultados obtenidos en esta prueba muestran que para ambos sistemas estudiados los metales están en una especiación bastante estable, por lo que se puede concluir que

para este suelo en particular la bioestabilización no tiene repercusiones importantes en la contención de los metales presentes en el suelo. Con respecto al pH del sistema se tiene que los valores están en torno a 6,0-7,0, lo que permite decir que el sistema es un buen buffer y también que los microorganismos sulfato reductores son autosuficientes en este medio sin necesidad de un control de pH, lo que permitiría ahorrar costos en una posible aplicación industrial.

5.4 Electrorremediación

En este trabajo experimental el diseño del sistema de electroremediación fue a pequeña escala, por lo que principalmente el estudio de esta técnica se enfoca en dar lineamientos para una futura aplicación a escala piloto e industrial. El sistema experimental diseñado respondió bastante bien, permitiendo tener zonas de soluciones y la zona central con el suelo. Un problema para tratar a futuro es el tipo de electrodos, en cuanto a su material y también su forma. Se recomendaría usar electrodos planos que permitan abarcar una mayor área de remediación, junto con su disposición en la matriz del suelo, ya que el uso de soluciones a los extremos no fue una ventaja en el desarrollo del experimento. Experimentalmente se puede decir que para este suelo en particular se requeriría un mayor tiempo de tratamiento, ya que en el experimento de 24 horas se obtuvo mejores resultados en cuanto a pH esperados y perfiles de concentración. De todas maneras esta tecnología es atractiva como alternativa a técnicas más convencionales, como el lavado de suelos.

5.5 Estrategia de remediación

En la estrategia de remediación se planteó el uso de tecnologías para el estrato aerobio y el estrato anaerobio. Bajo los análisis realizados al suelo y la aplicación de las tres tecnologías de remediación descritas, se puede decir que el lavado de suelos es una alternativa aplicable en el estrato aerobio, ya que permite remover los metales y es versátil para una amplia gama de contaminantes y su implementación en cuanto a diseño no es difícil por lo que podría implementarse en el mismo lugar físico donde este el suelo contaminado. En este mismo estrato se estudió la electroremediación, la que se aplicó en un nivel de laboratorio, pero de todas maneras se ve como una alternativa atractiva, sobre todo porque se podría aplicar *In Situ*, sin tener que sacar el suelo y realizar post-tratamientos. Finalmente para el estrato anaerobio se implementó la bioestabilización, la cual para este suelo no arrojó resultados ventajosos para su aplicación, por lo que para este suelo en particular no formaría parte del plan de remediación.

Por lo tanto la conclusión principal de las actividades realizadas es que la implementación y diseño de los sistemas de estudio de las tres tecnologías fue satisfactorio, usando materiales de fácil acceso y disponibilidad en el país.

La aplicación de las tecnologías se llevo a cabo sin mayores problemas, ya que no se requerían equipos muy sofisticados para la experimentación. Por supuesto para una aplicación futura a mayor escala se requerirían sistemas de control y mayor equipamiento. También el trabajo experimental permitió detectar ventajas y desventajas de las tecnologías en cuanto a su ejecución, aportando información en el desarrollo de una estrategia de remediación de este suelo.

Finalmente la eficiencia de las tecnologías se midió mediante el porcentaje de remoción y/o estabilización según el caso, estableciendo que la tecnología con resultados más satisfactorios es el lavado de suelos. Para las dos restantes se propone realizar tanto un estudio mas acabado del suelo previo a la aplicación y además analizar más variables del los procesos involucrados.

6 REFERENCIAS

ADRIANO, D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer, New York, NY, USA, 2nd edition, 2003.

AL-HAMDAN, A., REDDY, K. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. Chemosphere. 71, 860-871. 2008.

ALI, A., ABDEL-FATTAH, T., ELSAYED-ALI, H. Laboratory experiment on electrokinetic remediation of soil. Journal of Chemical Education. 88, 1126-1129. 2011.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soil. Blackie academic and Professional. 1995.

ALMENDRAS Chong, May-Lin. Estabilización de metales pesados en suelos contaminados utilizando bacterias sulfato reductoras. Tesis (Programa Conjunto de Doctorado en Biotecnología). Valparaíso, Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y Universidad Técnica Federico Santa María, 2008. 162 h.

ASHRAF, Z., REDDY, K. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. Chemosphere. 71, 860-871. 2008.

Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: Pasivos Ambientales Mineros en Chile. [en línea] <<http://siit2.bcn.cl/actualidad-territorial/pasivos-ambientales-minero-en-chile>> [Consulta: 19 Diciembre 2011].

BUDIANTA, W., SALIM, C., HINODE, H. y OHTA, H. In Situ Soil Washing on Metal-Contaminated Sandy Soil by Sedimentation Method: A New Approach on Soil Remediation. Philippine Engineering Journal. 27, 65-76. 2006.

BUNDSCHUH, J., PÉREZ, A. LITTER, M. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Editado por CYTED. 2008.

Catastro de faenas mineras abandonadas o paralizadas: análisis preliminar de riesgo. SERNAGEOMIN. Proyecto FOCIGAM. 2007.

Catastro de sitios con presencia de dioxinas y furanos, asociados al uso de pentaclorofenoles en aserraderos. CONAMA. 2009.

CHAMY, R. Desarrollo de metodologías integradas de biomejoramiento para larecuperación de los suelos contaminados con metales pesados: Estudio del caso de la zona de Puchuncaví. Proyecto D.I. 203.730/02. 2003.

DÁVILA, J. R. Estudio experimental del efecto de la pososidad de partículas sobre el proceso de secado en un lecho fluidizado a vacío empleando aire. Universidad de las Américas Puebla. 2004.

DENEUX-MUSTIN, S. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces. Influence des microorganismes du sol. Tec & Doc-Lavoisier, Paris. 2003.

DERMONT, G. et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 1-31. 2008.

EHSAN, S., PRASHER, S.O., MARSHALL, W.D. A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil. *Journal Environmental Qual.* 35, 2084-2091. 2006.

EL-BAHI, S.M., EL-DINE, N.W., EL-SHERSHABY, A., SROOR, A. Elemental analysis of Egyptian phosphate fertilizer components. 2004.

ELSAYED-ALI, A., ABDEL-FATTAH, T., ELSAYED-ALI, H. Laboratory experiment on electrokinetic remediation of soil. *Journal of Chemical Education*. 88, 1126-1129. 2011.

EURICH-MENDEN, B., WEGENER, B., HACKENBERG, S. Humus in Germany. *Institute für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig, Universidad de Gießen*. 1996.

FERRI, V., FERRO, S., MARTÍNEZ-HUITLE, C., DE BATTISTI, A. Electrokinetic extraction of surfactants and heavy metals from sewage sludge. *Electrochemical Acta*. 54, 2108-2118. 2009.

GALÁN, E., ROMERO, A. Contaminación de suelos por metales pesados. *Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla*. 2008.

GONZÁLEZ, S., ITE, R. Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de Ventanas (Provincia de Valparaíso, V región). *Agricultura Técnica*. 50:214-219. 1992.

HAUSER, L., TANDY, S., SCHULIN, R. y NOWACK, B. Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS. *Environmental Science Technology*. 39, 6819-6824. 2005.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace Metals in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, Segunda Edición, 2001.

KIRPICHTCHIKOVA, T. A., MANCEAU, A., SPADINI, L., PANFILI, F., MARCUS, M. A., JACQUET, T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, no. 9, pp. 2163–2190, 2006.

KO, I., CHANG, Y.Y., LEE, C.H., KIM, K.W. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*. 127. 1-13. 2005.

MALLEA, I. Remediación de suelos contaminados y análisis de un proyecto piloto en Chile, en el marco del sistema de impacto ambiental.

MOUSATSOU, A., GREGOU, M., MATSAS, D., PROTONOTARIOS, V. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere*. 63, 1632-1640. 2006.

PEREZ, J. The soil remediation industry in Europe: the recent past and future perspectives. 2012.

PRASAD, R. Review of Soil Remediation technologies. *Environmental Challenges in the Pacific Basin*, Volume 1140, 2008.

REDDY, K.R., CHINTHAMREDDY, S. Electrokinetic remediation of heavy-metal contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*. 19, 269-282. 1999.

SILVEIRA, M.L., ALLEONI, R.F., GUILHERME, L.R.F. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, vol. 60, no.4, pp. 64-111, 2003.

SUMMER, M.E. Beneficial use of effluents, wastes, and biosolids. *Communications in soil Science and plant analysis*. 2000.

TOKUNAGA, S., TOSHIKATSU, H. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*. 46, 31-38. 2002.

7 ANEXOS

7.1 ANEXO A

Para el cultivo de BSR se utilizó el medio de cultivo Postgate, el que contiene los nutrientes necesarios para estas bacterias y además contiene compuestos que aseguran un ambiente reductor (Ascorbato de sodio).

Tabla 11: Composición medio de cultivo Postgate.

Reactivo	Cantidad por litro
Monohidrogenofosfato dipotásico K_2HPO_4	0,5 g
Cloruro de Amonio NH_4Cl	1 g
Sulfato de Magnesio $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2 g
Lactato de Sodio (50%)	7 ml
Extracto de Levadura	1 g
Sulfato de Sodio Na_2SO_4	1 g
Sulfato Ferroso $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5 g
Ascorbato de Sodio	0,1 g

7.2 ANEXO B

Metodologías Estándar utilizadas

7.2.1 Determinación de pH en muestras de suelo

Para medir pH se pesaron 20 g de suelo y se agregaron 50 ml de agua, agitando vigorosamente por 5 minutos. Se esperó por 2 horas y luego se midió el pH mediante un electrodo. Se registra el valor obtenido con dos decimales, luego que la lectura se estabilice por un minuto (ISO 10390:1994(E)).

7.2.2 Determinación potencial redox

Para medir se tomó una muestra de 2 ml de muestra y se midió mediante electrodo, esperando por un minuto y se registró la lectura con un decimal. (APHA 2580-B).

7.2.3 Conductividad suelo

La conductividad en las muestras de suelo fue medida mediante el método del electrodo, con un límite de detección de 2 $\mu S/cm$. (Sociedad Chilena de la Ciencia del suelo). Análisis realizados por el laboratorio ALS environmental.

7.2.4 Metales en muestras de suelo

Para medir los metales en las muestras de suelo, se utilizó el barrido de metales totales por ICP-OES (US EPA 6010C) y para medir arsénico y cobre específicamente se utilizó la tecnología de Absorción Atómica, con límite de detección 0,5 mg/kg en el caso del arsénico y 1 mg/kg en el caso del cobre. Los análisis fueron realizados por ALS environmental.

Tabla 12: Barrido de metales en suelos/sedimentos por ICP-OES.

Analitos y Límites de Detección en mg/kg					
Ag	2	Cu	1	Pb	30
Al	50	Fe	50	Sb	10
As	5	K	200	Se	2
Ba	1	Li	2	Sn	5
Be	0,5	Mg	50	Sr	0,5
Bi	20	Mn	1	Ti	1
Ca	50	Mo	4	Tl	50
Cd	0,5	Na	200	V	2
Co	2	Ni	5	Zn	1
Cr	2	P	50	---	---

7.2.5 Metales en muestras de agua

Los metales totales en muestras de agua fueron medidos mediante ICP-Masa (US EPA 6010B, 6020, 3005A). Para el caso del arsénico total se utilizó Absorción Atómica, por el método de la generación de hidruros. (APHA 3114C) con un límite de detección de 0,0005 mg/L y en el caso del cobre el método de flama (APHA 3111-B) con límite de detección de 0,005 mg/L. Análisis realizados por ALS environmental.

Tabla 13: Barrido de metales a nivel ultra trazas ICP Masa.

Analitos y Límites de Detección en mg/L					
Ag	0,00005	Cu	0,0005	Sb	0,0005
Al	0,005	Fe	0,03	Se	0,005
As	0,0005	K	2	Si	0,05
B	0,05	Li	0,005	Sn	0,0005
Ba	0,00025	Mg	0,1	Sr	0,0005
Be	0,0025	Mn	0,00025	Ti	0,01
Bi	0,0025	Mo	0,00025	Tl	0,0005
Ca	0,05	Na	2	U	0,00005
Cd	0,00025	Ni	0,0025	V	0,005
Co	0,0005	P	0,3	Zn	0,005
Cr	0,0025	Pb	0,00025	---	---

7.2.6 Medición volumen de poro de las muestras de suelo

Para medir el volumen de poro se utilizó el método de imbibición, que consiste en sumergir el medio poroso completamente en un fluido durante suficiente tiempo para causar que el fluido penetre en todos los poros. La muestra es pesada antes y después de la imbibición. Estos dos pesos junto con la densidad del fluido permite la determinación del volumen de poro (Dávila, R., 2004).