

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ELECTRODESCONTAMINACIÓN A UN SUELO CONTAMINADO POR MERCURIO DE LA ZONA DE ALMADÉN

A. García Rubio, J. M. Rodríguez Maroto, F. García Herruzo, C. Vereda Alonso, C. Gómez Lahoz

Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Málaga. Málaga (Spain). agrubio@alu.uma.es.

RESUMEN. Este trabajo se dirige hacia el estudio y evaluación de los métodos de caracterización de suelos contaminados por metales pesados, así como al estudio de la viabilidad de la técnica de electrodescontaminación para la recuperación de suelos afectados por este tipo de contaminación. El estudio se ha realizado concretamente con un suelo contaminado de la zona de Almadén considerando dos aspectos importantes que deben ser tenidos en cuenta:

1) La correcta valoración del riesgo medioambiental por medio de la evaluación de la movilidad y disponibilidad de los metales pesados en el suelo. La determinación de su concentración total no es suficiente, puesto que su movilidad y biodisponibilidad dependen de la especie química en la que están presentes o de la forma en la que se encuentran retenidos.

2) El estudio de la electodescontaminación, una de las técnicas desarrolladas más recientemente para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados. Básicamente, esta técnica consiste en la extracción de los metales contaminantes presentes en el suelo mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre los electrodos insertados en la zona contaminada. El campo eléctrico generado origina el transporte por electromigración y electroósmosis de las especies presentes en la fase acuosa del suelo hacia los compartimentos en los que encuentran los electrodos, donde podrán ser eliminadas o extraídas del suelo. En los ensayos realizados en el presente trabajo se logra extraer alrededor del 50% del Hg presente en el suelo.

ABSTRACT. The aim of this work is the study and evaluation of characterization methods for soils contaminated by heavy metals, as well as a feasibility study of the electrokinetic remediation technique for the recovery of soils affected by this type of contamination. This study has been applied to a contaminated soil from the Almadén mining district. In this sense, two important aspects have been considered:

1) The evaluation of the mobility and availability of heavy metals in the soil for a correct assessment of the environmental risks. The knowledge of the total concentration does not provide sufficient information for this purpose because the mobility and bioavailability of heavy metals depends on their chemical forms or on the mechanism of binding between metals and soil phases.

Sequential extraction procedures are commonly used to quantify these chemical forms (metal speciation) that are classified into different fractions according to their difficulty in being mobilized.

2) The study of an emerging clean-up technology for heavy metal-contaminated soils, known as electrokinetic remediation, which uses an electric current to extract heavy metals from soils. This technique basically consists of the application of an electrical potential difference between two electrodes inserted in the soil. As a result, the available ions in the pore aqueous phase (including the heavy metal ions) are mobilized by electromigration towards the oppositely charged electrode where they are recovered and correctly treated. The removal of about 50% of Hg present in the soil has been achieved in this work.

1.- Introducción

El distrito minero de Almadén presenta una de las mayores concentraciones de mercurio en la Tierra. Se estima que antes de su explotación contenía una tercera parte de los recursos globales conocidos, lo que supone unas 250000 toneladas (Hernández et al., 1999). La explotación minera en la zona comenzó hace más de 2000 años y como consecuencia de ello el suelo de este distrito minero presenta una importante contaminación con zonas en las que la concentración de mercurio supera los 1000 mg kg⁻¹.

Higuera et al. (2006) distinguen dos vías de contaminación del suelo de Almadén: (1) dispersión geológica como por ejemplo el depósito de partículas de cinabrio procedente de la erosión de los depósitos de mineral. (2) dispersión antropogénica como consecuencia de la actividad minera (transporte y almacenaje del mineral, actividad metalúrgica, etc.).

Por otra parte, también se ha encontrado concentraciones altas de mercurio tanto en organismos acuáticos de la zona que normalmente son utilizados en programas de biomonitorización de la contaminación por metales pesados, como en plantas, entre las que se encuentra el espárrago salvaje (*Asparagus acutifolius*) que normalmente es recolectado por los habitantes de la zona para su consumo (Higuera et al., 2006).

Los criterios legales que habitualmente se usan para declarar

contaminado un suelo están basados normalmente en la evaluación de la concentración total de los contaminantes. Estos mismos criterios suelen usarse también para evaluar el grado de recuperación del mismo después de que se hubiera procedido a su limpieza. Sin embargo, estos criterios no son suficientes y deben ser complementados por una correcta evaluación del riesgo para la salud y el medio ambiente. Las herramientas que se están desarrollando para esto último están normalmente relacionadas con la evaluación de la biodisponibilidad del contaminante. Entre estas herramientas, las basadas en procedimientos analíticos simples y reproducibles serán las que tengan más probabilidad de ser usadas legalmente. En el caso de metales pesados, los procedimientos de extracción secuencial están teniendo una aceptación buena para la evaluación de la movilidad de los mismos. Aunque todavía el método de Tessier (Tessier et al., 1979) es uno de los más utilizados, en el presente trabajo se decidió usar el método conocido como BCR, cuyo desarrollo fue financiado por la Oficina Europea de Referencia de la UE (Ure et al., 1993). Este procedimiento distingue cuatro fracciones que en el presente trabajo denominamos como soluble en ácido débil, reducible, oxidable y residual. Normalmente, el grado de dificultad para movilizar las especies químicas asociadas a cada una de estas fracciones crece en el mismo orden en el que se han presentado. Por lo tanto, las primeras presentarán potencialmente un mayor riesgo para el medio ambiente que las últimas. La evaluación del éxito de la técnica que se utiliza en este trabajo para la recuperación del suelo contaminado por mercurio de Almadén se realizará conforme a estos criterios.

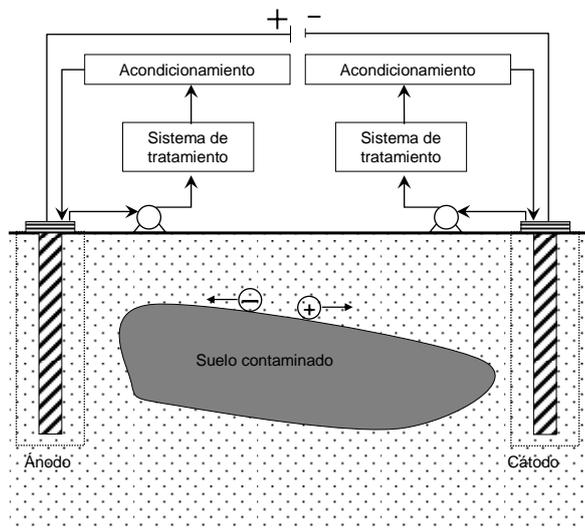


Fig. 1. Esquema de una instalación de electrodescontaminación *in-situ*.

La técnica de electrodescontaminación de suelos constituye hoy día un procedimiento de limpieza que ofrece algunas ventajas frente a otras técnicas alternativas

que, por diversas circunstancias, ven limitada su aplicación. En general, en los casos en los que el suelo presenta una baja conductividad hidráulica, la utilización de métodos convencionales de limpieza *in-situ* como el lavado o el bombeo y tratamiento en superficie de aguas subterráneas no resulta viable debido a su baja efectividad como consecuencia de la baja velocidad de flujo del fluido, formación de caminos preferentes, etc.

La técnica de electrodescontaminación (Fig. 1) consiste básicamente en la aplicación de una corriente eléctrica continua de baja intensidad entre una serie de electrodos insertados en el suelo contaminado y saturado generalmente con agua que actúa como medio conductor (García Herruzo et al., 2000a). Los contaminantes son transportados a través de la fase fluida hacia el ánodo ó hacia el cátodo según sea el signo de su carga eléctrica, acumulándose en los compartimentos en los que se encuentran los electrodos y donde son gestionados de la forma más adecuada según el caso.

El transporte de las especies cargadas en la fase fluida del suelo (Fig. 2) está gobernado principalmente por los fenómenos de electromigración y de electroósmosis, aunque también pueden darse otros mecanismos de transporte como la electroforesis y la difusión (Acar y Alshawabkeh, 1993). Junto a estos mecanismos de transporte, deben tenerse en cuenta otros fenómenos como la sorción, la precipitación/disolución, formación de complejos e intercambio iónico que afectan, a su vez, al proceso de limpieza.

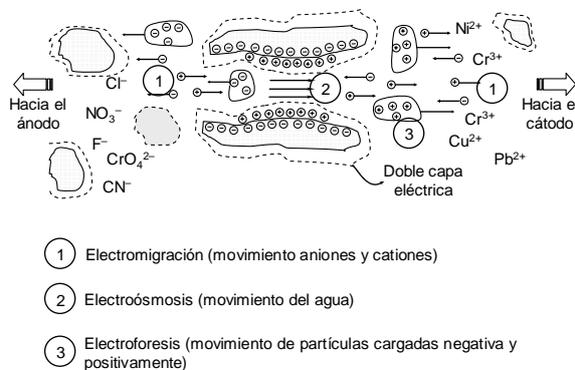


Fig. 2. Mecanismos de transporte de los contaminantes en el suelo bajo la acción del campo eléctrico

La corriente eléctrica aplicada ocasiona la electrólisis de las moléculas de agua en los electrodos, en el ánodo se generan protones y oxígeno (1), mientras que en el cátodo se producen iones hidroxilo e hidrógeno (2):



Los protones generados en el ánodo migran hacia el

electrodo de carga opuesta a través de la fase fluida del suelo, originando lo que se conoce como un frente ácido que se desplaza hacia el cátodo y que puede facilitar la desorción de especies catiónicas retenidas en la superficie del suelo así como la disolución de carbonatos e hidróxidos. De igual forma, se genera un frente básico que se mueve desde el cátodo hacia el ánodo como consecuencia de la migración de los iones hidroxilos generados en el cátodo. Aunque el elevado valor de pH en la zona del suelo cercana al cátodo podría promover la desorción de contaminantes aniónicos, lo habitual es que se produzca la precipitación de metales una vez que se supera el producto de solubilidad del hidróxido correspondiente, impidiendo de esta forma el transporte de los contaminantes. El encuentro entre ambos frentes se suele producir en una zona más cercana al cátodo que al ánodo puesto que la conductividad molar parcial de los protones es mayor que la de los hidroxilos, por lo que su avance será mayor. La neutralización en dicha zona de ambos frentes, así como la precipitación de los iones metálicos en las áreas más básicas del suelo, originan regiones de baja conductividad eléctrica. En ese caso, se debería incrementar la energía suministrada al sistema para mantener el paso de corriente eléctrica lo que finalmente impediría la aplicación con éxito de esta técnica.

Habitualmente, para salvar este problema, se suele evitar la generación de uno de los dos frentes. En el caso de contaminación producida por metales que pueden quedar retenidos en forma de hidróxidos, lo más habitual es eliminar el frente básico neutralizando los iones hidroxilos generados en el compartimento del cátodo mediante la adición de ácido al mismo (García Herruzo et al., 2000b).

En el caso que se estudia en el presente trabajo, se propone la utilización de sustancias formadoras de complejos para facilitar la movilización del contaminante y su recuperación mediante la técnica de electrodescontaminación. Esta modificación de la técnica ya se ha utilizado con éxito en ocasiones anteriores para el caso de suelos contaminados en el laboratorio (Cox et al. 1996). En nuestro caso, además de añadir el ligando en el cátodo, se procede a la eliminación de los frentes ácido y básico con el fin de aumentar el porcentaje de corriente transportada por las especies iónicas que interesa movilizar.

2.- Experimental

2.1. Caracterización del suelo y la contaminación

Las muestras de suelo utilizadas fueron secadas al aire, homogeneizadas y tamizadas rechazando los tamaños de grano mayores de 2 mm. Las propiedades del suelo se determinaron siguiendo los métodos ASTM (American Society for Testing y Materials, 2007) que se indican a continuación: distribución del tamaño de partícula (D

422), pH (D 4972), densidad (D 854) y contenido en materia orgánica (D 2974). La conductividad hidráulica se obtuvo siguiendo el método de presión constante (método EPA 9100) (Environmental Protection Agency, 2007).

Las determinación del contenido total de mercurio en el suelo se hizo por quintuplicado siguiendo el método EPA 3051. Básicamente consiste en la digestión con nítrico en microondas (O/I Analitical modelo 7295) y posterior determinación de la concentración en el sobrenadante por absorción atómica de llama (Varian SpectrAA-110). Igualmente, se llevó a cabo el análisis de la contaminación del suelo por quintuplicado mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR (Ure et al., 1993).

En la Tabla 1 se presentan las propiedades del suelo estudiado así como su contenido total en metales pesados. Se puede observar que a pesar de ser un suelo con un alto contenido en arena, el valor de conductividad hidráulica obtenido está en el intervalo típico de los suelos arcillosos.

Tabla 1. Propiedades del suelo estudiado.

Distribución de tamaño de partícula (%)	
Arena	64.6
Limo	30.0
Arcilla	5.4
Densidad del sólido (g cm ⁻³)	2.24
Porosidad(%)	36
Conductividad hidráulica (cm·s ⁻¹)	2.1·10 ⁻⁶
Materia orgánica(%)	0.90
pH (agua destilada) (1/2,5 w/w)	8.5
Fe (mg kg ⁻¹)	45900±1700
Hg (mg kg ⁻¹)	6100 ± 800
Zn (mg kg ⁻¹)	96 ± 10
Cu (mg kg ⁻¹)	31 ± 8

2.2. Ensayos cinéticos en tanque

Se han realizado ensayos cinéticos de extracción en tanque agitado para la elección tanto del ligando como de la concentración óptima del mismo a utilizar. Estos ensayos se realizaron por triplicado en viales de polipropileno con tapa en los que se añadió 1 g de suelo con 25 mL de disolución de extractante. 18 de estos viales eran introducidos en un agitador rotatorio a una temperatura de 22±1°C. A tiempos determinados se extraían tres de estos viales, en los que se medía el pH y la concentración de Hg en el líquido sobrenadante. Como ligandos se probaron cloruro y yoduro, usando disoluciones de 5, 10, 100 y 1000 mM de KI y NaCl.

En los últimos viales, donde el rendimiento de extracción ha llegado a su máximo, se realizó también el análisis de la contaminación mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR.

2.3. Ensayos de electrodescontaminación en columna

El sistema experimental utilizado en los ensayos de electrodescontaminación consiste básicamente en un pequeño cilindro de metracrilato de 2.2 cm de diámetro y 2 cm de longitud en el que es introducido el suelo (Fig. 3). Los compartimentos de los electrodos, de igual diámetro y 3 cm de longitud, se colocan a cada lado de la columna de suelo, separando las disoluciones electrolíticas que contienen cada uno de ellos del suelo mediante discos de papel de filtro. Las disoluciones electrolíticas son recirculadas continuamente a través de cada uno de estos compartimentos mediante dos bombas peristálticas. La eliminación de los frentes básico y ácido, así como la adición del ligando (yoduro), se realiza en los depósitos exteriores por los que también circulan las disoluciones electrolíticas. En dichos depósitos se añade tanto la cantidad necesaria de NaOH (0.1 M) en el ánodo como de HI (0.1 M) en el cátodo para mantener el valor de pH de consigna en cada caso. Este sistema de control de pH en cada uno de los compartimentos de los electrodos consiste básicamente en una bureta graduada de 100 mL que dosifica ácido ó base mediante la actuación de una electroválvula montada en la cabeza de la bureta. La cantidad añadida dependerá del pH de consigna y el valor de pH medido por el sistema de control. Este sistema permite mantener el valor de pH en las disoluciones electrolíticas con un 2% de variación máxima respecto del valor de consigna. La cantidad de base añadida al anolito y de ácido añadido al catolito queda así registrada durante el desarrollo del experimento, de forma automática y en el mismo ordenador que controla a las electroválvulas.

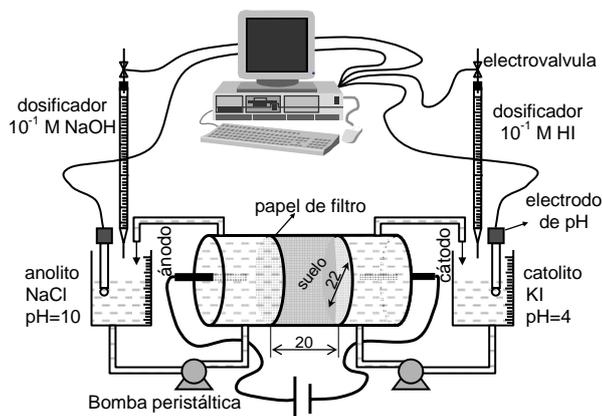


Fig. 3. Esquema del sistema experimental para los ensayos de electrodescontaminación

El suelo contaminado se mezcla con la cantidad necesaria de agua para alcanzar condiciones de saturación (en nuestro caso 25 % en peso de agua) y se guarda en un recipiente hermético de polipropileno durante 48 h, de tal forma que el agua intersticial alcance el equilibrio con los iones retenidos en el suelo. Tras este periodo de tiempo,

se monta el sistema experimental, añadiendo 100 mL de disolución de NaCl 0.1 M al compartimento del ánodo y otros 100 mL de disolución de KI 0.1 M al compartimento del cátodo. Los electrodos platinizados usados como ánodo y cátodo se conectan a una fuente de alimentación (GW Instek®, modelo GPR-11H30D) que proporciona el valor de intensidad de corriente constante deseado. El intervalo de densidad de corriente que se usa de forma habitual en la técnica de electrodescontaminación está comprendido entre 10^{-2} y 20 mA cm^{-2} . En los ensayos que aquí se presenta se utilizó una densidad de corriente de 1 mA cm^{-2} lo que corresponde a una intensidad de 3.8 mA.

Durante los ensayos se tomaron muestras tanto del anolito como del catolito en las que se determinó la concentración de mercurio y otros metales pesados que estaban presentes en el suelo a concentraciones significativamente elevadas.

Al finalizar cada ensayo, se extrae el suelo de la columna, se mide el pH, el contenido de humedad, el contenido total de mercurio y se somete a un análisis de la contaminación mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR.

3. Resultados y discusión

La figura 4 muestra los resultados de la extracción secuencial BCR. Se observa que el contenido relativo de cada uno de los metales analizados en la fracción soluble en ácido débil es muy bajo. Esto se debe posiblemente al lavado que ha sufrido el suelo durante los periodos de lluvia, en los que el agua ha podido disolver las especies químicas asociadas a esa fracción arrastrándolas a capas más profundas del suelo. Según Ure et al. (1993) y Tessier et al. (1979), la fracción que aquí se denomina reducible estaría asociada a las especies químicas del metal retenidas

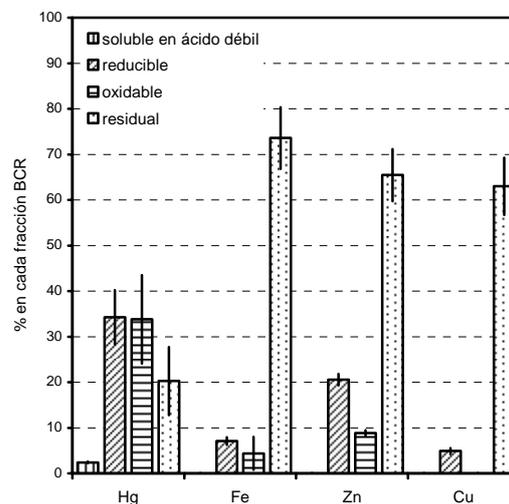


Fig. 4. Procedimiento de extracción secuencial BCR al suelo original.

de alguna forma en los óxidos de hierro y manganeso (termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas). Igualmente, la fracción aquí denominada oxidable la asocian a la cantidad de metal ligada posiblemente a la materia

orgánica o bien a sulfuros. Finalmente, indican que la fracción residual se relaciona con la cantidad de metal que se encuentra retenida en la estructura cristalina de los minerales presentes en el suelo y que difícilmente serían solubilizados en las condiciones normales encontradas en la naturaleza. En nuestro caso, el mercurio encontrado en la fracción oxidable se corresponde muy probablemente con sulfuros ya que, por una parte, el origen de la contaminación es la minería de sulfuros, y por otra, el contenido en materia orgánica del suelo es bajo.

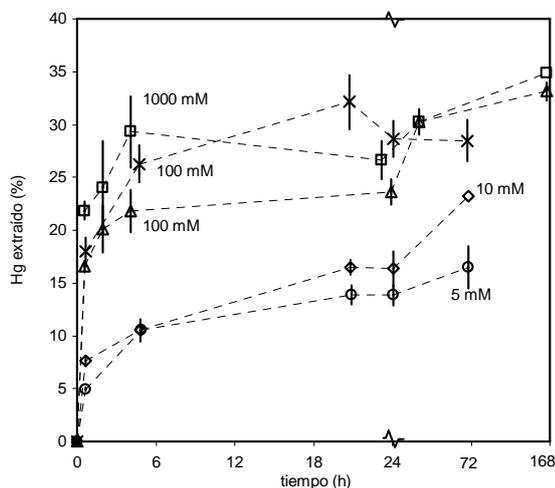


Fig. 5. Resultados de la cinética de extracción en tanque agitado.

Los resultados del estudio cinético en tanque desaconsejan el uso del cloruro como ligando para la extracción de Hg. El rendimiento de extracción de Hg utilizando cloruro fue inferior al 1% en todas las concentraciones probadas. Sin embargo, el uso de yoduro como ligando sí permitió obtener rendimientos de extracción de Hg importantes. Aquí se debe señalar que las constantes de formación de complejos de yoduro con mercurio son unos 15 órdenes de magnitud mayores que las correspondientes del cloruro. La figura 5 muestra las cinéticas de extracción de Hg obtenidas a partir de diferentes concentraciones iniciales de KI. Se observa que el rendimiento de extracción máximo (30% aproximadamente) se obtiene para las concentraciones de KI iniciales de 100 y 1000 mM y que prácticamente ese máximo es alcanzado en las primeras 6 horas. En cuanto a la evolución del pH, no se observó una variación importante respecto al pH inicial del suelo, en concreto siempre se encontró en el intervalo entre 8.2 y 8.7.

La distribución del mercurio que queda en el suelo al finalizar los ensayos en tanque con 100 mM de concentración de partida de KI y referida a la concentración inicial de Hg es: 20% en la fracción soluble en ácido débil, 7% en la reducible, 32% en la oxidable y 11% en la residual. Se deduce que el yoduro es capaz de extraer el mercurio de forma efectiva principalmente de la fracción reducible, lo que está de acuerdo con el carácter reductor del yoduro. Sin embargo, sorprende el aumento que se produce en la fracción

soluble en ácido débil. El incremento de la fracción fácilmente movilizable podría indicar desde un punto de vista optimista la posibilidad de alcanzar grados de recuperación del suelo mayores o, por el contrario, un aumento del riesgo al dejar una parte del mercurio en una fracción fácilmente movilizable si la recuperación del suelo no es llevada a término.

Actualmente se están llevando a cabo ensayos con el sistema experimental de electrodescontaminación descrito en el apartado anterior. Los resultados obtenidos en uno de estos ensayos se presentan a modo de ejemplo en la figura 6

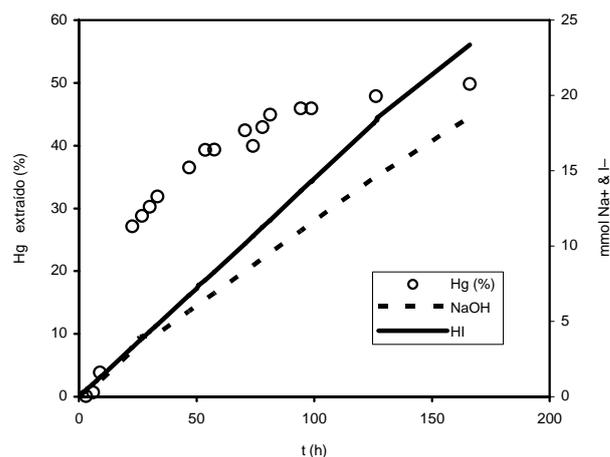


Fig. 6. Mercurio extraído en el ánodo y velocidad de consumo de NaOH en el ánodo y de HI en el cátodo (intensidad = 3,8 mA).

Se observa que la velocidad de consumo de ácido (HI) en el cátodo es ligeramente superior a la de consumo de base (NaOH) en el ánodo, debido posiblemente al carácter alcalino del suelo. Se comprueba también que la velocidad de consumo de ácido se corresponde con la que se estima a partir de la intensidad de corriente que circula a través de la columna suponiendo que la única reacción que tiene lugar en el cátodo es la reducción del agua.

Por otra parte, en la figura 6 se muestra el porcentaje de mercurio extraído en el ánodo ya que no se detectó presencia de Hg en el cátodo. Esta migración del Hg retenido en el suelo hacia el ánodo es lo esperado, teniendo en cuenta que los complejos de yoduro con el Hg que se forman mayoritariamente presentan carga negativa (HgI^{-3} y $\text{HgI}^{-2,4}$).

En principio, el 50% de Hg extraído podría parecer un valor no muy elevado, sin embargo, para una correcta evaluación del grado de limpieza alcanzado se deberían considerar además las fracciones en las que se encuentra retenido el Hg que ha quedado en el suelo.

4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la técnica de electrodescontaminación mejorada con la adición de yoduro es capaz de extraer mercurio del suelo

contaminado. En concreto, la técnica actúa de forma eficiente sobre las especies de Hg asociada a la fracción reducible según el método de especiación BCR.

Igualmente, se concluye que el riesgo de afección al medio ambiente se ve incrementado si el proceso de limpieza utilizando esta técnica no es completado en su totalidad, dado el importante aumento de la cantidad de Hg asociado a la fracción soluble en medio ácido.

Para finalizar, es necesario explorar algún método alternativo que permita extraer el mercurio asociado a la fracción oxidable. No obstante, creemos que primero habría que evaluar si realmente el mercurio asociado a esa fracción puede suponer un riesgo para la salud o el medio ambiente. Los criterios legales que actualmente se utilizan para evaluar la contaminación de un terreno se fundamentan principalmente en la concentración total del contaminante, a nuestro parecer utilizar sólo ese dato resulta insuficiente.

Agradecimientos. Esta investigación ha sido financiada por el proyecto PPQ2003-01902 (Ministerio de Educación y Ciencia) y el proyecto 148/2004/3 (Ministerio de Medio Ambiente). CGL y CVA agradecen la ayuda económica de la Junta de Andalucía a través del programa "Medidas de Impulso de la Sociedad del Conocimiento en Andalucía".

Bibliografía

- Acar, Y.B. y Alshwabkeh, A.N., (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 27, pg 2638-2647.
- American Society for Testing and Materials (2007). www.astm.org
- Cox, C.D., Shoosmith, M.A. y Ghosh, M.M. (1996). Electrokinetic Remediation of mercury-contaminated soils using Iodine/Iodide lixiviant. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (6), 1933-1938.
- Environmental Protection Agency (2007). www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm
- García-Herruzo, F., Rodríguez-Maroto, J. M., García-Delgado, R. A., Gómez-Lahoz, C. y Vereda Alonso, C. (2000a) Limpieza de suelos contaminados por electrodescontaminación. I. Fundamentos y aspectos básicos. *Ingeniería Química* 32 C.215-220.
- García Herruzo, F., Rodríguez Maroto, J. M., García Delgado, R. A., Gómez Lahoz, C. y Vereda Alonso C. (2000b) Limpieza de suelos por electrodescontaminación. II.- Mejoras de la técnica. *Ingeniería Química* 32 209-214
- Hernández, A., Jébrak, M., Higuera, P., Oyarzun, R., Morata, D. y Munha, J. (1999) The Almadén mercury mining district, Spain. *Miner. Depos.* 34: 539-548.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina J.A., Esbrí, J.M. y Lorenzo, S. (2006) The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Sci. Total Environ.* 356: 112-124.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. y Bisson, M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7) 844-851.
- Ure A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. y Griepink, B. (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1-4) 135-51.